



**Pedro Manuel Maia
de Carvalho Cascão**

**Avaliação dos Fluxos de Mercúrio para a Atmosfera
numa Zona Contaminada**

**Mercury Flux Evaluation to the Atmosphere in a
Contaminated Area**



**Pedro Manuel Maia
de Carvalho Cascão**

**Avaliação dos Fluxos de Mercúrio para a Atmosfera
numa Zona Contaminada**

**Mercury Flux Evaluation to the Atmosphere in a
Contaminated Area**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica da Doutora Teresa Nunes, Professora Associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Apoio financeiro da FCT e do FSE no âmbito do III Quadro Comunitário de Apoio.

O júri

Presidente

Professora Doutora Ana Isabel Couto Neto da Silva Miranda
Professora Associada da Universidade de Aveiro

Professora Doutora Teresa Filomena Vieira Nunes
Professora Associada da Universidade de Aveiro

Professor Doutor Nelson Augusto Cruz de Azevedo Barros
Professor Associado da Universidade Fernando Pessoa

Agradecimentos

À Professora Teresa Nunes orientadora desta dissertação, quero expressar o meu agradecimento pelo apoio, disponibilidade e sugestões na realização deste trabalho, bem como o conhecimento científico transmitido.

À Professora Eduarda Pereira pelo uso do analisador de mercúrio.

À Professora Etelvina Figueira pelos dados disponibilizados e pelo apoio financeiro nas despesas inerentes a esta dissertação.

Ao Pedro Coelho e à Mónica Válega pelo auxílio prestando nas análises com o analisador de mercúrio

À Rita Castro pela ajuda prestada para a participação na conferência European Geosciences Union 2007

Ao Doutor Jan Jacob Keizer pela sua amizade

Aos meus Pais por tudo o que me deram ao longo destes anos

...a todos o meu obrigado

Palavras-chave

Mercúrio, Fluxo, Emissão, Câmara, Atmosfera, Fitorremediação, Ouro

Resumo

Com o objectivo de avaliar os fluxos de mercúrio gasoso total (MGT) emitidos para a atmosfera por sedimentos, coluna de água e algumas espécies autóctones de plantas do Esteiro de Estarreja (*Juncus maritimus*, *Phragmites australis*, *Scirpus maritimus* e *Aster subulatus*) numa área contaminada por Hg foram efectuadas várias amostragens com a aplicação de câmaras de fluxo dinâmicas construídas para o efeito.

No caso das plantas pretende-se averiguar qual a sua importância na mobilização de Hg, assim como permitir a selecção das espécies que melhor se adequam a uma possível descontaminação da área por aplicação da técnica de fitorremediação.

Na avaliação de fluxos de MGT nas interfaces sedimento/ar e água/ar usaram-se câmaras de fluxo dinâmicas do tipo rígido enquanto que na interface planta/ar usou-se uma câmara de fluxo dinâmica do tipo semi-rígido.

O fluxo de emissão foi calculado através de um balanço mássico entre o teor de Hg no ar de entrada e saída da câmara. O MGT foi amostrado através de armadilhas constituídas por um tubo em aço com enchimento de areia revestida a ouro segura com lã de quartzo, e analisado por espectrofotometria de absorção atómica utilizando o analisador de mercúrio LECO AMA 254.

Em paralelo com os ensaios de medição dos fluxos foram ainda efectuadas amostragens de MGT no ar ambiente do Esteiro de Estarreja e também na cidade de Aveiro de modo a avaliar a contaminação do ar ambiente em Hg.

Os fluxos de MGT obtidos para o sedimento do Esteiro de Estarreja variaram entre -2197 e 20676 ng m⁻² h⁻¹, reportando-se o fluxo negativo ao fim do dia.

Os fluxos obtidos para a coluna de água do Esteiro variaram entre -786 e 2368 ng m⁻² h⁻¹ de novo com fluxos negativos após o pôr-do-sol.

Para o *Juncus maritimus* as taxas de emissão variaram entre -6 e 4 ng g_{dw}⁻¹ h⁻¹; para a *Phragmites australis* variaram entre -10 e 11 ng g_{dw}⁻¹ h⁻¹, para a *Scirpus maritimus* variaram entre 18 e 65 ng g_{dw}⁻¹ h⁻¹, para a *Aster subulatus* variaram entre 67 e 192 ng g_{dw}⁻¹ h⁻¹.

A *Aster subulatus* foi a espécie que apresentou as taxas de emissão de MGT mais elevadas.

O *Juncus maritimus* e a *Phragmites australis* são potencialmente as melhores plantas para a fitorremediação em termos de emissões pois apresentam as maiores taxas de remoção e as menores taxas de emissão.

As concentrações de MGT no ar em Aveiro variaram entre 1 e 393 ng/m³, enquanto que no Esteiro de Estarreja variaram entre 7 e 2961 ng/m³.

No esteiro de Estarreja, as concentrações de MGT atmosférico evidenciam uma forte influência dos ciclos de maré e temperatura, enquanto que em Aveiro os principais factores parecem ser a radiação solar e temperatura do ar.

Keywords

Mercury, Flux, Emission, Chamber, Atmosphere, Phytoremediation, Gold

Abstract

With the objective to determine the total gaseous mercury (TGM) flux emitted to the atmosphere by sediments, water column and some endemic plants from Esteiro de Estarreja (*Juncus maritimus*, *Phragmites australis*, *Scirpus maritimus* and *Aster subulatus*) in a contaminated area with Hg, many samplings were performed with the application of dynamic flux chambers built to the effect.

In the plants case the objective is to determine their importance in the Hg mobilization, as well to select the species which best adequate to a possible decontamination of the area by applying the phytoremediation technique.

In the mercury flux evaluation in the interfaces sediment/air and water/air it was used a rigid dynamic flux chambers and in the interface plant/air was used a semi-rigid dynamic flux chamber.

The emission flux was calculated by a mass balance between the amounts of Hg in the air entering and exiting the chamber.

The TGM was sampled using traps constituted by steel tube with sand covered with gold closed with quartz wool, being later desorbed and analysed by atomic absorption using the mercury analyzer LECO AMA 254.

In parallel with the TGM flux measurements were also performed sampling of the gaseous mercury in the ambient air in Esteiro de Estarreja and also in Aveiro city in order to evaluate the Hg contamination in air.

The TGM flux obtained for the sediments of the Esteiro de Estarreja varied from -2197 to 20676 ng m⁻² h⁻¹, reporting the negative flux at the end of the day.

The flux obtained to the Esteiro water column varied from -786 to 2368 ng m⁻² h⁻¹ again with the negative flux after the sunset.

The emission rates to the *Juncus maritimus* varied from -6 to 4 ng g_{dw}⁻¹ h⁻¹; to *Phragmites australis* varied from -10 to 11 ng g_{dw}⁻¹ h⁻¹; to *Scirpus maritimus* varied from 18 to 65 ng g_{dw}⁻¹ h⁻¹, to *Aster subulatus* varied from 67 to 192 ng g_{dw}⁻¹ h⁻¹.

The *Aster subulatus* was the species that presented the highest TGM emission rates.

To the phytoremediation purposes the *Juncus maritimus* and the *Phragmites australis* are potentially the best species in terms of emissions because they have the highest removal rates and the lowest emission rates.

The TGM concentration in Aveiro atmosphere varied between 1 and 393 ng/m³ while in Esteiro de Estarreja varied from 7 to 2961 ng/m³.

In Esteiro de Estarreja, the atmospheric MGT concentrations display a strong tidal variation and temperature influence, while in Aveiro the main factors seem to be the solar radiation and air temperature.



ÍNDICE

ÍNDICE	I
ÍNDICE DE FIGURAS	IV
ÍNDICE DE TABELAS	VII
1. Introdução	1
1.1 Enquadramento e objectivos do trabalho	1
1.2 Descrição/caracterização das áreas de estudo	2
1.3 Mercúrio no Largo do Laranjo e no Esteiro de Estarreja	3
1.3.1 Principais fontes de poluição	3
1.3.2 Níveis de contaminação	5
1.3.2.1 Nos sedimentos	5
1.3.2.2 Na coluna de água	6
1.3.2.3 Na atmosfera	7
2. Revisão bibliográfica	8
2.1 Breve história sobre o mercúrio	8
2.2 Propriedades físico – químicas do Hg	10
2.3 Ciclo biogeoquímico do Hg	11
2.3.1 Hg nos sedimentos	12
2.3.2 Hg na coluna de água	13
2.3.3 Hg na biosfera	14
2.3.4 Hg na atmosfera	15
3. O mercúrio atmosférico	15
3.1 Emissões	15
3.2 Especiação do mercúrio atmosférico	16
3.3 Transformações e transporte atmosférico	18
3.4 Transporte a longa distância	20
3.5 Deposição seca para receptores aquáticos e terrestres	20
3.6 Remoção húmida pela precipitação	21
3.7 Concentrações de mercúrio no ar	22
3.8 Modelação do mercúrio atmosférico	23
3.8.1 Modelação à escala local	23
3.8.2 Modelação do transporte a longa distância	24
3.9. Toxicologia do mercúrio atmosférico	26



3.9.1 Valores limites de exposição de Hg atmosférico	26
3.9.2 Mercúrio elementar	26
3.9.3 Efeitos na saúde	27
3.10 Legislação sobre o mercúrio atmosférico	28
3.10.1 Legislação Nacional	28
3.10.2 Legislação Europeia	28
3.10.3 Legislação da EPA	29
3.11 Métodos de amostragem de mercúrio atmosférico	29
3.11.1 Medição de concentrações no ar ambiente	29
3.11.2 Medição de MGT	30
3.11.2.1 Métodos automáticos	30
3.11.2.2 Métodos manuais	33
4. Medição de fluxos de mercúrio para a atmosfera	33
4.1 Modified Bowen Ratio (MBR)	33
4.2 Câmaras de fluxo	34
4.2.1 Câmaras Estáticas	34
4.2.2 Ecologically Controlled Enclosed Lysimeter Laboratories (Ecocell)	34
4.2.3 Câmaras dinâmicas	35
4.3 Funcionamento de uma câmara de fluxo	36
4.3 Cálculo das concentrações de mercúrio no ar	37
4.5 Cálculo dos fluxos de mercúrio	38
5. Fluxos de mercúrio para a atmosfera	39
5.1 Solos/ Sedimentos	39
5.2 Coluna de água	43
6. As plantas e o mercúrio	45
6.1 Absorção de metais pesados	46
6.1.1 Pelas raízes	46
6.1.2 Pelas folhas	47
6.1.3 Fluxos de mercúrio para a atmosfera	48
6.2 Níveis de contaminação de plantas autóctones da área de estudo	50
6.2.1 <i>Phragmites australis</i>	51
6.2.2 <i>Juncus maritimus</i>	52
6.2.3 <i>Scirpus maritimus</i>	53
7. Trabalho experimental realizado	54



7.1 Câmaras de fluxo utilizadas neste estudo	54
7.1.1 Câmara de fluxo dinâmica rígida aplicada à coluna de água	54
7.1.2 Câmara de fluxo dinâmica rígida aplicada ao sedimento	55
7.1.3 Câmara de fluxo dinâmica semi-rígida aplicada a plantas	56
7.2 Método manual de amostragem de MGT atmosférico	57
7.2.1 Analisador de mercúrio LECO	57
7.2.2 Tubos de amostragem (Gold Trap)	59
7.2.3 Obtenção da areia revestida a ouro	60
7.2.4 Capacidade de colecta da areia revestida e dos tubos de amostragem	60
7.2.5 Funcionamento dos tubos	61
7.2.6 Limpeza e armazenagem dos tubos de amostragem	61
7.2.7 Pré-tratamento dos tubos de amostragem antes da análise	62
7.2.8 Controle de qualidade analítico	62
7.2.8.1 Branco da câmara	62
7.2.8.2 Calibração do sistema de amostragem	63
7.2.8.3 Remoção do vapor de água	66
7.2.8.4 Limites de quantificação	67
8. Resultados experimentais e discussão	68
8.1 Fluxos de MGT do sedimento do Esteiro	68
8.2 Fluxos de MGT da coluna de água do Esteiro	71
8.3 Fluxos de MGT de plantas autóctones do Esteiro	73
8.3.1 <i>Juncus maritimus</i>	73
8.3.2 <i>Phragmites australis</i>	75
8.3.3 <i>Scirpus maritimus</i>	77
8.3.4 <i>Aster subulatus</i>	78
8.4 Concentrações de MGT atmosférico	79
8.4.1 No Esteiro de Estarreja	79
8.4.2 Aveiro	84
9. Conclusões	91
10. Referências Bibliográficas	95
11. Outras Referências	109



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Localização da Ria de Aveiro	2
Figura 1.2 – Esteiro de Estarreja (maré cheia)	3
Figura 1.3 – Esteiro de Estarreja (maré vazia)	3
Figura 1.4 – Localização do Esteiro de Estarreja e do Largo do Laranjo	4
Figura 2.1 – Representação esquemática do ciclo global do mercúrio	11
Figura 2.2 – Representação esquemática do ciclo do mercúrio nos sedimentos	12
Figura 2.3 – Representação esquemática do ciclo do mercúrio na coluna de água	13
Figura 3.1 – Transformações do mercúrio que ocorrem numa gota de nevoeiro	18
Figura 3.2 – Concentrações médias anuais de MGT	22
Figura 3.3 – Variação diária da concentração de mercúrio gasoso atmosférico e temperatura do ar no condado de Hsinchu	23
Figura 3.4 – Analisador de Hg Sir Galahad	30
Figura 3.5 – Analisador de Hg Tekran 2537A	31
Figura 3.6 – Analisador de Hg Lumex RA-915 ⁺	32
Figura 3.7 – Analisador de Hg UT-3000	32
Figura 4.1 – Sistema de medição de fluxos Ecocell	35
Figura 4.2 – Câmara dinâmica rígida	36
Figura 4.3 – Câmara dinâmica semi-rígida	36
Figura 4.4 – Diagrama de uma câmara de fluxo	37
Figura 6.1 – Corte transversal de uma raiz	46
Figura 6.2 – <i>Juncus maritimus</i>	51
Figura 6.3 – <i>Phragmites australis</i>	51
Figura 6.4 – <i>Aster subulatus</i>	51
Figura 6.5 – <i>Scirpus maritimus</i>	51
Figuras 7.1 e 7.2 – Câmara de fluxo flutuante	55
Figura 7.3 – Amostragem em campo de fluxos da coluna de água e planta	55
Figuras 7.4 e 7.5 – Câmara de fluxo aplicada ao sedimento	56
Figuras 7.6 e 7.7 – Câmara de fluxo aplicada ao sedimento	56
Figuras 7.8, 7.9 e 7.10 – Câmaras de fluxos aplicadas a <i>Juncus maritimus</i> , <i>Scirpus maritimus</i> e <i>Phragmites australis</i> (da esquerda para a direita)	57
Figura 7.11 – Câmara de fluxo aplicada a <i>Aster subulatus</i>	57
Figura 7.12 – Analisador LECO AMA 254	57
Figura 7.13 – Diagrama esquemático do analisador LECO AMA 254	58
Figura 7.14 – Colocação dos tubos no analisador	59
Figura 7.15 – Diagrama esquemático de um tubo de amostragem	61
Figura 7.16 – Sistema de calibração	64
Figura 7.17 – Sistema de calibração	64



Figura 7.18 – Recta de calibração para um tubo de amostragem de MGT	66
Figura 7.19 – Comparação das rectas feitas com e sem tubo de K_2CO_3 ligado a um tubo de amostragem	66
Figura 8.1 – Variação do fluxo de MGT em função da temperatura do sedimento para o local A2	70
Figura 8.2 – Variação do fluxo de MGT em função da temperatura do sedimento para o local A1	70
Figura 8.3 – Correlação entre o fluxo de MGT e a temperatura do sedimento para o local A1 e A2 respectivamente	70
Figura 8.4 – Correlação entre o fluxo de MGT e a temperatura do sedimento para o largo do Laranjo	71
Figura 8.5 – Variação do fluxo da coluna de água em função da variação da maré e da concentração de MGT no ar ao longo do dia 10 de Novembro de 2006	72
Figura 8.6 – Variação do fluxo da coluna de água em função da variação da maré e da concentração de MGT no ar ao longo do dia 7 de Maio de 2007	73
Figura 8.7 – Variação do fluxo em função da concentração de MGT no ar para a <i>Phragmites australis</i>	76
Figura 8.8 – Variação do fluxo em função da concentração de MGT no ar para a <i>Scirpus maritimus</i>	77
Figura 8.9 – Variação do fluxo em função da concentração de MGT no ar para a <i>Aster Subulatus</i>	79
Figura 8.10 – Correlação entre a emissão de MGT e a temperatura no interior da câmara	79
Figura 8.11 e 8.12 – Variação da concentração de MGT em função da temperatura do ar e da variação da maré ao longo do dia 18 de Maio e 12 de Junho de 2006	82
Figura 8.13 – Variação da concentração de MGT em função da temperatura do ar e da variação da maré ao longo do dia 6 de Junho de 2007	83
Figura 8.14 e 8.15 – Variação da concentração de MGT em função da temperatura do ar e da variação da maré ao longo do dia 2 de Fevereiro e 13 de Março de 2007	83
Figura 8.16 – Variação da concentração de MGT em função da temperatura do ar e da variação da maré ao longo do dia 16 de Maio de 2007	83
Figura 8.17 e 8.18 – Correlação entre a concentração de MGT e a temperatura do ar para as amostragens realizadas no dia 12 de Junho de 2006 e 2 de Fevereiro de 2007	84
Figura 8.19 e 8.20 – Correlação entre a concentração de MGT e a temperatura do ar para as amostragens realizadas no dia 13 de Março e 16 de Maio de 2007	84
Figura 8.21 – Variação da concentração de MGT em função da temperatura do ar ao longo de diversos dias	85
Figura 8.22 e 8.23 – Variação da concentração de MGT em função da temperatura do ar e respectiva correlação ao longo do dia 22 de Fevereiro de 2007	88
Figura 8.24 e 8.25 – Variação da concentração de MGT em função da temperatura	



do ar e respectiva correlação ao longo do dia 1 de Março de 2007	88
Figura 8.26 e 8.27 – Variação da concentração de MGT em função da temperatura do ar e respectiva correlação ao longo do dia 21 de Março de 2007	89
Figura 8.28 e 8.29 – Variação da concentração de MGT em função da temperatura do ar e respectiva correlação ao longo do dia 3 de Abril de 2007	89
Figura 8.30 e 8.31 – Variação da concentração de MGT em função da temperatura do ar e respectiva correlação ao longo do dia 14 de Maio de 2007	89
Figura 8.32 e 8.33 – Variação da concentração de MGT em função da temperatura do ar e respectiva correlação ao longo do dia 18 de Maio de 2007	90
Figura 8.34 e 8.35 – Variação da concentração de MGT em função da temperatura do ar e respectiva correlação ao longo do dia 5 de Junho de 2007	90
Figura 8.36 e 8.37 – Variação da concentração de MGT em função da temperatura do ar e respectiva correlação ao longo do dia 22 de Junho de 2007	90
Figura 9.1 – Fluxos máximos e mínimos obtidos para o sedimento e coluna de água	92
Figura 9.2 – Taxas de emissão máximas e mínimas para as diferentes espécies	93



ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 – Concentrações de Hg (mg kg^{-1}) nos sedimentos em vários locais da Ria	5
Tabela 1.2 – Concentrações mínimas e máximas de mercúrio total (mmol kg^{-1}) em cores de sedimentos colhidos nas estações A, B e C	6
Tabela 1.3 – Concentrações de Hg ($\mu\text{g g}^{-1}$) na matéria particulada existente na coluna de Água	7
Tabela 1.4 – Concentrações de mercúrio total gasoso na atmosfera das áreas de Aveiro e Estarreja	8
Tabela 3.1 – Emissões atmosféricas de Hg a partir de fontes antropogénicas (toneladas/ano)	16
Tabela 3.2 – Classificação de Brosset para as diferentes espécies de Hg. H é a constante adimensional da Lei de Henry	17
Tabela 5.1 – Coeficientes de correlação de fluxos de mercúrio em diferentes locais das minas de Hg de Lanmuchang	41
Tabela 5.2 – Fluxos de Hg do solo para a atmosfera medidos em diferentes locais da zona mineira de Lanmuchang	42
Tabela 5.3 – Fluxos de Hg para a atmosfera medidos sobre a superfície da coluna de água de diferentes locais	45
Tabela 6.1 – Fluxos de MGT em função da concentração de Hg no solo e no ar em condições de luminosidade e no escuro para a espécie <i>Populus tremuloides</i>	49
Tabela 6.2 – Concentrações de Hg para os diferentes tecidos da <i>Phragmites australis</i> . Os valores entre parênteses são os desvios padrões	52
Tabela 6.3 – Concentrações de Hg para os diferentes tecidos da <i>Phragmites australis</i> . Os valores entre parênteses são os desvios padrões. L1 é o local menos contaminado e L4 o local mais contaminado, L2 e L3 são locais com níveis de contaminação intermédios.	52
Tabela 6.4 – Concentrações de Hg para os diferentes tecidos da <i>Juncus maritimus</i> . Os valores entre parênteses são os desvios padrões. L1 é o local menos contaminado e L4 o local mais contaminado, L2 e L3 são locais com níveis de contaminação intermédios.	53
Tabela 6.5 – Concentrações de Hg para os diferentes tecidos da <i>Scirpus maritimus</i> . Os valores entre parênteses são os desvios padrões. L1 é o local menos contaminado e L4 o local mais contaminado, L2 e L3 são locais com níveis de contaminação intermédios.	54
Tabela 7.1 – Resultados obtidos para as medições de fluxos de brancos da câmara	63
Tabela 7.2 – Concentração do gás de calibração em função da temperatura	65
Tabela 7.3 – Calibração para um tubo de amostragem de MGT	66
Tabela 8.1 – Fluxo de MGT do sedimento para dois locais diferentes do Esteiro. A1 é um ponto de amostragem mais próximo da descarga do efluente industrial e A2 é um ponto de amostragem mais afastado da descarga do efluente	68
Tabela 8.2 – Fluxo de MGT da coluna de água	71



Tabela 8.3 – Taxa de emissão de MGT da espécie <i>Juncus maritimus</i>	75
Tabela 8.4 – Taxa de emissão de MGT da espécie <i>Phragmites australis</i>	76
Tabela 8.5 – Taxa de emissão de MGT da espécie <i>Scirpus maritimus</i>	77
Tabela 8.6 – Taxa de emissão de MGT da espécie <i>Aster subulatus</i>	78
Tabela 8.7 – Concentrações de MGT medidas no Esteiro de Estarreja	80
Tabela 8.8 – Concentrações de MGT registadas no terraço do Departamento de Ambiente e Ordenamento durante diversos dias	85
Tabela 8.9 – Concentrações de MGT registadas no terraço do Departamento de Ambiente e Ordenamento durante ciclos diurnos de diversos dias	86



1. Introdução

1.1 Enquadramento e objectivos do trabalho

Nos dias de hoje, há uma preocupação generalizada com o facto de poluentes de origem antropogénica colocarem a saúde humana e o ambiente em perigo. Esta situação é especialmente preocupante no caso dos metais pesados, uma vez que têm a particularidade de se acumularem nos seres vivos, são tóxicos em pequenas concentrações e no caso do mercúrio (Hg), na forma de metilmercúrio (MeHg) acumula-se ao longo de toda a cadeia trófica podendo atingir o homem causando problemas de saúde graves.

A Ria de Aveiro, mais concretamente a zona do Largo do Laranjo foi submetida durante mais de quatro décadas a descargas de efluentes industriais ricos em mercúrio, encontrando-se actualmente esta zona bastante poluída.

Um dos possíveis métodos de descontaminação poderá ser a fitorremediação, que consiste no uso de plantas que extraem, e/ou transformam o mercúrio numa forma menos tóxica (Rugh *et al.*, 1996; Lytle *et al.*, 1998; Srivastava & Purnima, 1998; Lasat, 2002).

Vários estudos mostraram que a fitorremediação é uma técnica com elevado potencial na resolução da descontaminação de locais contaminados por metais pesados (Kamal *et al.*, 2003).

No caso concreto de zonas contaminadas com Hg, existem ainda poucos estudos.

Este projecto tem como objectivo avaliar os fluxos de mercúrio emitidos para a atmosfera quer pelas plantas quer pelos sedimentos e águas contaminadas de modo a avaliar a eficiência do processo de fitorremediação em conjunto com outros estudos efectuados pelos Departamentos de Química e Biologia.

De uma forma mais pormenorizada, os objectivos específicos do trabalho desenvolvido no âmbito deste projecto foram os seguintes:

- Avaliação das emissões de mercúrio gasoso total (MGT) por algumas espécies autóctones do Esteiro de Estarreja (*Juncus maritimus*, *Phragmites australis*, *Scirpus maritimus* e *Aster Subulatus*).

- Avaliação das emissões de mercúrio gasoso total pelos sedimentos e coluna de água.

- Avaliação das concentrações de mercúrio gasoso atmosférico no Esteiro de Estarreja.



-Avaliação das concentrações de mercúrio gasoso atmosférico na cidade de Aveiro.

Este trabalho pretende dar uma resposta parcial aos objectivos propostos pelo Projecto POCI/AMB/59311/2004 (Fitorremediação em área de sapal).

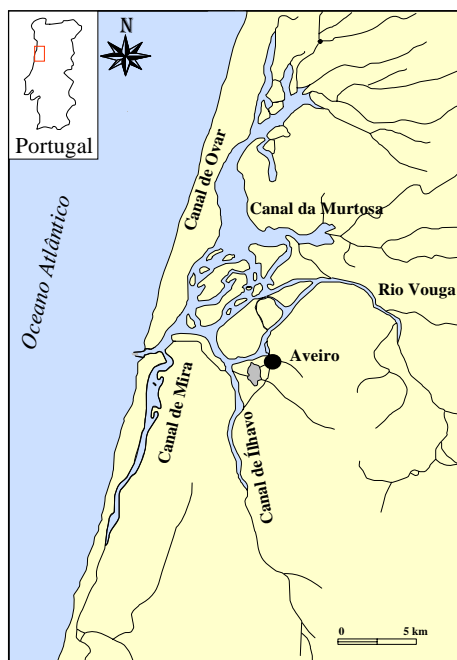
1.2 Descrição/caracterização das áreas de estudo

A Ria de Aveiro (Figura 1.1) estende-se ao longo da costa oeste da região centro de Portugal continental, tendo como coordenadas do ponto central 40° 40' 57"N e 8° 41' 37"O e abrange uma área com cerca de 45 km de comprimento (entre o bico de Muranzel e a Fermelã), 8,5 km de largura máxima (Reis, 1993) e 2 km de largura média. Engloba vários concelhos, nomeadamente os concelhos de Ovar, Murtosa, Estarreja, Aveiro, Ílhavo, Vagos (pertencentes ao distrito de Aveiro) e Mira (distrito de Coimbra) (Rebello & Pombo, 2001), ocupando uma área total de 51152 ha.

A Ria apresenta quatro braços principais: ao Norte, o braço da Torreira – Ovar (Canal de Ovar); ao centro a “Ria da Murtosa”, que se ramifica em numerosos esteiros e onde desagua o rio Antuã; a Sul o Canal de Ílhavo e a Sudoeste o Canal de Mira (Ramalhosa, 2002).

Este projecto teve como local de estudo uma zona específica da Ria de Aveiro, a bacia do Largo do Laranjo e o Esteiro de Estarreja.

O Largo do Laranjo é uma área com um comprimento aproximado de 1500 m e uma



largura próxima dos 1000 m. Em preia-mar, a coluna de água pode atingir uma altura de 1,0 m a 1,5 m, com excepção do canal de navegação onde a profundidade pode atingir os 3,5 m. Em baixa-mar, apenas o canal de navegação fica com água e nessas situações, observam-se amplas zonas de sedimento a descoberto. O Largo do Laranjo recebe água doce vinda do Esteiro de Estarreja e de outros cursos de água, nomeadamente o rio Antuã, bem como água salgada, vinda do Cais do Chegado em maré enchente (Ramalhosa, 2002).

Figura 1.1 – Localização da Ria de Aveiro (fonte: Válega, 2002)



O Esteiro de Estarreja (Figuras 1.2 e 1.3) é um canal com cerca de 4500 m de comprimento e largura entre os 10 a 30 m. No Esteiro de Estarreja era descarregada uma parte dos esgotos domésticos de Estarreja e a maior parte das águas pluviais, bem como efluentes industriais de algumas das unidades fabris do complexo industrial de Estarreja (Pereira, 1996).

Desde a entrada em funcionamento do novo sistema de saneamento, os efluentes industriais e domésticos são canalizados para o exutor e deste modo não são descarregados no Esteiro de Estarreja.



Figura 1.2 – Esteiro de Estarreja (maré cheia)



Figura 1.3 – Esteiro de Estarreja (maré vazia)

1.3 Mercúrio no Largo do Laranjo e no Esteiro de Estarreja

1.3.1 Principais fontes de poluição

O complexo industrial químico de Estarreja foi considerado durante décadas como sendo a principal fonte de contaminação da zona em estudo, nomeadamente os efluentes industriais de uma fábrica produtora de cloro e soda cáustica (Uniteca – União Industrial Têxtil e Química) e da Quimigal (Pereira, 1996). Actualmente a situação melhorou pois os efluentes descarregados para o Esteiro de Estarreja passaram a ser tratados por estações de tratamento de águas e canalizados para o exutor.

Outra fonte de mercúrio menos importante, mas não desprezável são os esgotos domésticos que lançam na Ria uma quantidade de mercúrio de cerca de 30 kg por ano (Pereira, 1996).

Durante os últimos 40 anos estima-se que tenham sido descarregadas para a Ria cerca de 27 toneladas de mercúrio, sendo esta descarga efectuada directamente para a Ria, num local designado por Esteiro de Estarreja. Calcula-se que cerca de 74% do mercúrio da Ria de Aveiro se encontre armazenado no Largo do Laranjo (Pereira, 1996).

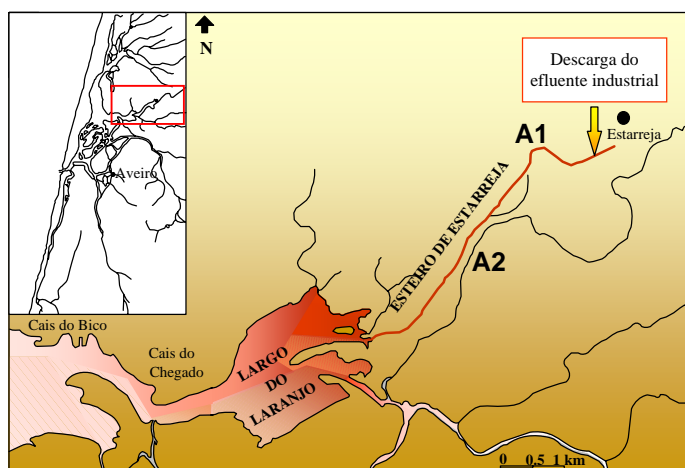
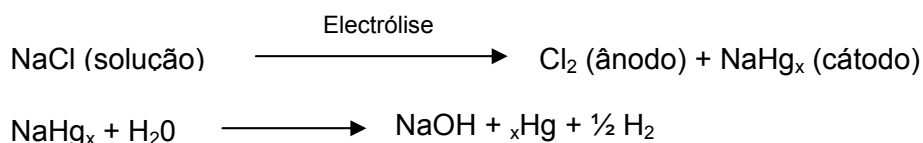


Figura 1.4 – Localização do Estero de Estarreja e do Lago do Laranjo (fonte: Válega, 2002)

A indústria de cloro e soda cáustica (Uniteca) iniciou a sua produção em 1950 usando o processo de cátodo de mercúrio, cuja produção com o passar dos anos foi aumentando gradualmente (Pereira, 1996). Na indústria de soda cáustica o mercúrio é utilizado como cátodo, num processo electrolítico pelo qual o cloro (Cl_2) e o hidróxido de sódio (NaOH) são produzidos a partir de uma solução de NaCl (Carapeto, 1999).



No caso da Uniteca, uma elevada percentagem do metal utilizado foi lançado no Esteiro de Estarreja como desperdício.

O efluente da Uniteca em Março de 1985 apresentava concentrações de 12,5 mg/l, o que significava uma descarga de 3 kg de mercúrio por dia e 31,5 g por tonelada de cloro produzido (Pereira 1996). Os limites de rejeição impostos pelas normas da União Europeia para este tipo de fábricas são, desde 01/07/86, de 50 $\mu\text{g/l}$ para o teor de mercúrio no efluente e de 1g de mercúrio por tonelada de cloro produzido.

Actualmente a Uniteca possui um processo de produção menos poluente (sistema fechado) acrescido de uma estação de tratamento de efluentes líquidos que inclui uma unidade de desmercurização, sendo que o efluente final lançado no Esteiro de Estarreja em 1996 apresentava concentrações de mercúrio entre <50 e 100 $\mu\text{g/l}$ (Pereira, 1996).



1.3.2 Níveis de contaminação

1.3.2.1 Nos sedimentos

As concentrações de metais nos sedimentos geralmente são mais elevadas do que as concentrações na coluna de água que se encontra acima destes. Consequentemente, metais com origem antropogénica podem ser frequentemente identificados mais rapidamente ao analisar os sedimentos do que a coluna de água (Haynes *et al.*, 1995).

Após diversos estudos realizados no âmbito da avaliação do grau de contaminação da Ria de Aveiro com mercúrio, vários autores, chegaram à conclusão que na Ria de Aveiro existe uma zona fortemente contaminada, na qual o mercúrio foi sendo armazenado ao longo dos tempos nos sedimentos, a partir das quais é exportado para o resto da Ria. Esta zona mais contaminada é designada por Largo do Laranjo e é o local onde desagua o Esteiro de Estarreja, local onde é descarregado directamente o efluente proveniente do complexo industrial de Estarreja (Figura 1.4), (Válega, 2002).

Na Tabela 1.1 apresentam-se níveis de concentrações de Hg em sedimentos medidos em diferentes locais da Ria de Aveiro.

Tabela 1.1 – Concentrações de Hg (mg kg^{-1}) nos sedimentos em vários locais da Ria (fonte: Válega, 2002)

Local	Ano	[Hg] (mg kg^{-1})	Referência
Torrão do Lameiro	1985	0,26	Hall <i>et al.</i> , 1985
	2001	0,06	IDAD, 2001
Ponte da Varela (jus.)	1985	0,83	Hall <i>et al.</i> , 1985
	2001	0,07	IDAD, 2001
Cais do Bico	1997	0,32	Pereira <i>et al.</i> , 1997
	2001	0,28	IDAD, 2001
Esteiro de Estarreja	1985	218 ± 219	Hall <i>et al.</i> , 1985
	1997	153 ± 134	Pereira <i>et al.</i> , 1997
Largo do Laranjo	1985	43 ± 40	Hall <i>et al.</i> , 1985
	1997	$11,1 \pm 8,9$	Pereira <i>et al.</i> , 1997

Ao analisar a tabela verifica-se que o Esteiro de Estarreja e o Largo do Laranjo são as zonas da Ria de Aveiro com maiores concentrações de mercúrio, tendo as concentrações diminuído de 1985 a 1997. O facto dos valores de mercúrio serem inferiores poderá ter a ver, com o facto da empresa ter instalado uma unidade de tratamento dos seus efluentes e ter alterado o seu processo de fabrico, como também pelas próprias características do Largo do Laranjo, sendo este considerado uma bacia de sedimentação para metais devido às elevadas taxas de sedimentação (Pereira *et al.*, 1997).



Estudos mais recentes realizados por Ramalhosa *et al.*, (2005) em 3 locais distintos do Largo do Laranjo (A – estação junto à saída do Esteiro de Estarreja, B – estação intermédia, C – estação localizada na parte central do Largo do Laranjo) revelaram valores compreendidos entre 0,04 e 0,36 mmol kg⁻¹, tendo sido os maiores valores registados na estação A.

Tabela 1.2 – Concentrações mínimas e máximas de mercúrio total (mmol kg⁻¹) em cores de sedimentos colhidos nas estações A, B e C. (fonte: Ramalhosa *et al.*, 2005)

Profundidade (mm)	[Hg] em A (mmol kg ⁻¹)	[Hg] em B (mmol kg ⁻¹)	[Hg] em C (mmol kg ⁻¹)
1	0.086–0.21	0.061–0.10	0.023–0.062
3	0.12–0.20	0.12–0.15	0.019–0.059
5	0.13–0.15	0.11–0.12	0.018–0.024
7	0.11–0.15	0.10–0.14	0.020–0.028
9	0.15–0.20	0.096–0.15	0.025–0.066
15	0.18–0.21	0.14–0.18	0.023–0.068

Analisando a tabela verifica-se que de um modo geral as maiores concentrações de Hg encontram-se nas camadas mais profundas de sedimento, ou seja, as concentrações de Hg aumentam com a profundidade devido ao facto de o mercúrio ir sedimentando com o passar do tempo. Dragagens efectuadas no canal do Esteiro de Estarreja com a retirada de lamas do canal e transferência para as margens também podem ter influenciado a distribuição de Hg nos sedimentos.

1.3.2.2 Na coluna de água

Os metais pesados, incluindo o Hg nas águas da Laguna de Aveiro encontram-se dentro dos valores normais (< 0,5 µg.l⁻¹), limite estabelecido pela União Europeia), com excepção do Largo do Laranjo onde ocorrem níveis de Hg total muito elevados (Tavares, 1995).

Os resultados obtidos segundo estes autores nas campanhas de amostragem de águas superficiais realizadas durante vários ciclos de marés de 13 horas em 1988, 1989 e 1990 no Largo do Laranjo, permitiram verificar que os níveis de mercúrio total e dissolvido variavam muito ao longo dos ciclos e que se atingiam valores elevados em situações de baixa mar, tendo sido encontradas concentrações de 0,05 a 1,17 µg.l⁻¹ de mercúrio total nos ciclos de 1990 e 0,09 a 4,77 µg.l⁻¹ de mercúrio total nos ciclos de 1988/1989. Em alguns destes ciclos foi observada a correlação negativa entre a concentração de mercúrio e a salinidade, o que significa que os maiores valores de concentração ocorreram para salinidades mais baixas.



Segundo Ramalhosa (2002), o mercúrio não apresenta um comportamento conservativo na coluna de água do Largo do Laranjo. As maiores concentrações de mercúrio dissolvido são observadas em baixa-mar, sendo as percentagens de mercúrio reactivo bastante baixas nas duas condições de maré: 32% na baixa-mar e 13% na preia-mar. A presença de matéria orgânica dissolvida pode ter um papel importante nos baixos valores observados para a percentagem de mercúrio reactivo.

Ramalhosa *et al.*, (2006) verificaram que os níveis de mercúrio na matéria particulada na coluna de água diminuam à medida que aumentava a distância das “descargas” de mercúrio. As concentrações de mercúrio em amostras recolhidas no interior do Largo do Laranjo eram 1 a 2 ordens de grandeza superiores às amostras recolhidas em Muzarel (Tabela 1.3).

Tabela 1.3 – Concentrações de Hg ($\mu\text{g g}^{-1}$) na matéria particulada existente na coluna de água (fonte: Ramalhosa *et al.*, 2006)

Estação de amostragem	Maré	Hg ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Bacia do Laranjo	Maré Baixa	0.81
	Maré Alta	0.25
Muranzel	Maré Baixa	0.024
	Maré Alta	0.016

Os mesmos autores chegaram à conclusão de que a contribuição de Hg dos sedimentos para a coluna de água é pequena e que as concentrações de Hg na coluna de água estão mais relacionadas com a distância ao antigo ponto de “descarga industrial” e com as variações das marés.

1.3.2.3 Na atmosfera

Trabalhos de meados da década de 80 sobre a contaminação do ar na Ria de Aveiro, indicavam que os níveis de concentração de mercúrio determinados no ar da área de Estarreja eram sempre superiores aos que existiam em Aveiro, tendo as variações diurnas e sazonais sido explicadas com base no balanço entre as emissões industriais directas, a taxa de deposição seca ou húmida e a reemissão pelos solos (Pio *et al.*, 1986). Os maiores valores de mercúrio atmosférico foram observados num perímetro de cerca de 2 km em volta da zona do complexo industrial de Estarreja, sendo o transporte pelos ventos responsável pelo facto de a dispersão não se dar uniformemente em todas as direcções, mas preferencialmente na direcção de alongamento NW-SE (Pio &



Anacleto, 1988). Em Estarreja foram determinados níveis de mercúrio 3 a 10 vezes superiores aos de Aveiro, principalmente durante a época de Verão e nos períodos diurnos.

Algumas das fontes de mercúrio para a atmosfera terão sido as emissões gasosas que ocorreram na indústria, incluindo as resultantes da abertura das células de mercúrio, da ventilação da sala onde estão as células, das operações de manutenção e com origem em fugas diversas. As emissões de mercúrio para a atmosfera provenientes da Uniteca, foram estimadas em cerca de 12% do consumo anual de mercúrio pela indústria, tendo esse consumo sido em 1986 de cerca de 28,3 toneladas (Pio *et al.*, 1987).

Do processo de produção da Uniteca resultavam também lamas contaminadas com mercúrio, tendo sido estas depositadas ao ar livre num local anexo à fábrica e aí permanecendo sem qualquer protecção que evite a perda de compostos voláteis (Pereira, 1996).

Na Tabela 1.4 apresentam-se alguns valores de concentrações de mercúrio atmosférico medido em Estarreja e Aveiro.

Tabela 1.4 – Concentrações de mercúrio total gasoso na atmosfera das áreas de Aveiro e Estarreja (fonte: Pio *et al.*, 1986)

Local	Período de amostragem		Número de amostras	Concentração de Hg (ng m ⁻³)		
				Média	Desvio padrão	Amplitude
Aveiro	Verão	Dia	30	21,2	17,3	1 - 92
		Noite	29	15,7	9,8	1 - 38
	Inverno	Dia	30	7,5	3,5	2 - 19
		Noite	30	6,9	3,5	1 - 23
Estarreja	Verão	Dia	7	150,1	128,3	72 - 461
		Noite	14	71,6	39,5	18 - 148
	Inverno	Dia	37	50	37	2 - 136
		Noite	36	16,8	21,1	1 - 86

2. Revisão bibliográfica

2.1 Breve história sobre o mercúrio

O mercúrio e algumas das suas formas são conhecidos pelo Homem à já centenas ou mesmo milhares de anos. Algumas fontes (Weinheim, 1991) afirmam que o uso do mercúrio com fins medicinais pode ser datado desde cerca de 3000 anos atrás. Há algumas indicações de que o cloreto de mercúrio (HgCl₂) era usado para curar doenças venéreas e de que o sulfureto de mercúrio (HgS) era usado como tinta de escrita na



China 2000 A.C. Na Índia, diversos compostos de mercúrio era conhecidos como remédios desde 500 A.C. (Hamre, 1993).

O símbolo químico do mercúrio deriva do termo hydrargyrum (água grega) (ηψδop), e prata (αpψpoδ) usados pelos romanos. Pelos alquimistas, a todos os outros metais era atribuído um género específico enquanto que o mercúrio era considerado como sendo hermafrodita. Aparentemente também julgavam que o mercúrio tinha uma ligação espiritual como planeta mercúrio (Sommar, 2001). O mercúrio tem tido um uso generalizado como extractor na amalgamação de metais preciosos. Com este fim, os Espanhóis levaram grandes quantidades de mercúrio para o “Novo Mundo” e trouxeram prata de volta. Em diversas culturas do “Novo Mundo”, entre eles os Maias, o mercúrio tinha uma importância ritual, e foi usado na luta contra forças demoníacas (Austin, 1994). Em 1553, Paracelsus foi o primeiro a descrever o envenenamento por mercúrio entre trabalhadores de minas de mercúrio como sendo uma doença ocupacional. A quantidade de referências de casos por envenenamento com mercúrio entre trabalhadores de diferentes ocupações aumentou entre os séculos 18 e 19. Paralelamente, o mercúrio foi introduzido para um número cada vez maior de aplicações como anticéptico e na quimioterapia (Weinheim, 1991).

Durante séculos, os cientistas não diferenciaram o mercúrio nas suas diferentes formas químicas apesar das diferenças nas suas propriedades. Em 1852 Edward Frankland reportou o primeiro composto de mercúrio orgânico (CH_3HgI). Três dos seus colaboradores morreram em resultado da inalação deste composto durante esta descoberta e foi levada a cabo muito pouca pesquisa nos compostos de mercúrio orgânico até ao início do século seguinte. Os compostos de mercúrio orgânico são agora conhecidos como sendo extremamente tóxicos, eles atacam o sistema nervoso ao estabelecerem ligações com os grupos sulfídricos presentes nas proteínas, e afectam também o desenvolvimento de fetos (Sommar, 2001).

Os problemas ambientais causados pelo mercúrio começaram a ser referenciados no início de 1950. Grandes quantidades de mercúrio foram libertadas para o ar e para a água em resultado do uso de desinfectantes e de fungicidas. As indústrias de soda cáustica foram responsáveis pela libertação de grandes quantidades de mercúrio. Nos anos 60 várias espécies de aves foram ameaçadas de extinção devido ao envenenamento por mercúrio e foram encontradas elevadas quantidades de mercúrio em peixes que viviam em lagos contaminados (Johansson *et al.*, 1998).

Dois eventos trágicos põem em evidência os perigos para o homem e ecossistemas causados pelo mercúrio. Em Minamata, no Japão, um grande fabricante de compostos



químicos orgânicos descarregou grandes quantidades de mercúrio para uma baía durante os anos 50. O mercúrio foi biomagnificado nos peixes e ingerido pelas populações piscatórias da zona. O envenenamento por mercúrio, conhecido como a “doença de Minamata” causou mais de 900 mortes. Em 1972 no Iraque, várias centenas de pessoas morreram como resultado da ingestão de pão preparado a partir de trigo que fora tratado com um fungicida à base de mercúrio.

Foram tomadas várias medidas a nível mundial para reduzir as emissões de mercúrio para o ambiente. O mercúrio como um desinfetante de sementes foi banido. Nos anos 70 muitos resultados positivos foram vistos e pensou-se que o problema do mercúrio estava resolvido. No entanto, nos anos 80, foram registados elevados níveis de mercúrio em lagos situados a longa distância das fontes de emissão. O novo problema estava relacionado com a poluição atmosférica e o transporte a longa distância. Foi afirmado que o problema do mercúrio passou de uma situação em que se localizava à escala local resultante de emissões de fontes pontuais, para uma situação que se encontra à escala regional (Hellner *et al.*, 1991).

2.2 Propriedades físico – químicas do Hg

O mercúrio (símbolo Hg) é o único metal que é líquido à temperatura ambiente.

Tem uma massa atómica de 200,59, densidade de $13,6 \text{ g/cm}^3$ e o seu número atómico é 80. O mercúrio derrete a $-38,9 \text{ }^\circ\text{C}$ e tem um ponto de ebulição de $356,6 \text{ }^\circ\text{C}$ (Carapeto, 1999). É caracterizado por uma baixa resistividade eléctrica, elevada tensão superficial, elevada condutividade térmica e uma uniforme expansão de volume ao longo da fase líquida (Andren & Nriagu, 1979). A concentração de vapor do Hg depende da temperatura, sendo de $5,5 \text{ mg/m}^{-3}$ a $10 \text{ }^\circ\text{C}$, 14 mg/m^{-3} a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e cerca de 72 mg/m^{-3} a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (Andren & Nriagu, 1979).

As três formas mais importantes do mercúrio inorgânico são:

- O mercúrio elementar (Hg^0) que é caracterizado por ser volátil e ter baixa solubilidade.
- O mercúrio inorgânico divalente (Hg^{2+}) com grande afinidade para muitos ligandos orgânicos e inorgânicos, especialmente para os grupos de enxofre.
- O mercúrio inorgânico monovalente (Hg^+).

Dos compostos orgânicos, o monometilmercúrio (CH_3Hg^+) e o dimetilmercúrio ($(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$) são os mais comuns, embora o metal possa existir noutras formas de que se destaca o etil- e o dietilmercúrio (Carapeto, 1999). O dimetilmercúrio é extremamente volátil, razão



pela qual existe apenas uma pequena percentagem deste composto nos ecossistemas naturais (Carapeto, 1999).

2.3 Ciclo biogeoquímico do Hg

A Figura 2.1 pretende ilustrar as fontes naturais e antropogénicas de mercúrio no ambiente, bem como os processos de transporte e transformação a que este metal se encontra sujeito. Estudar o ciclo global do mercúrio torna-se extremamente complexo uma vez que temos de ter em conta várias contribuições; no entanto, para se estudar o ciclo à escala local, há que compreendê-lo, antes de mais, à escala global. Para além do ciclo natural deve-se também considerar o ciclo alterado pela actividade humana, ou seja, as fontes do metal a nível regional e local. As fontes de mercúrio consideradas mais importantes do ponto de vista ambiental são as de origem antropogénicas uma vez que são as que trazem maior impacto a nível local (EPA, 1997).

O mercúrio elementar tem origem nos processos de volatilização continental e oceânica, queima de combustíveis fósseis, incineração de resíduos, processos industriais e vulcanismo. O dimetilmercúrio provém por sua vez de processos biológicos e pode ser facilmente reduzido a mercúrio elementar dada a sua instabilidade. O metilmercúrio é a forma mais rapidamente acumulada pela biota e resistente a processos ambientais de transformação (Tavares, 1995). O ião Hg^+ que resulta da reacção de dismutação de outras duas formas (mercúrio elementar e o ião Hg^{2+}) (Válega, 2002), é a espécie menos comum no ambiente dado possuir um intervalo de estabilidade muito restrito (EPA, 1997).

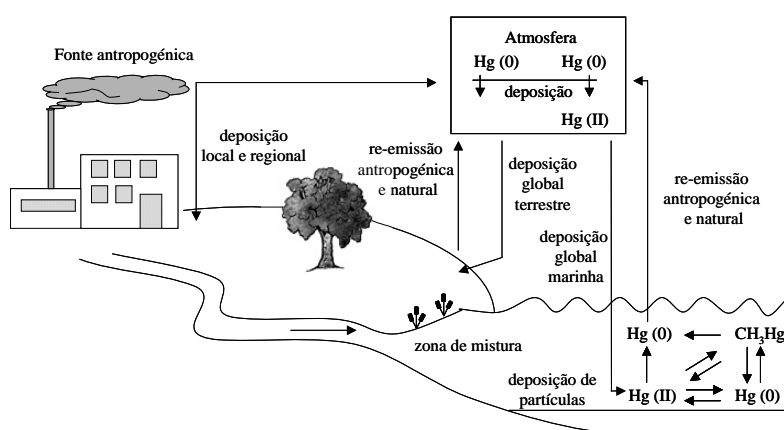


Figura 2.1 – Representação esquemática do ciclo global do mercúrio (fonte: Válega, 2002)

Na água, sedimentos, ar e solos (componente abiótica) predominam as espécies inorgânicas, enquanto que em organismos (componente biótica) a forma predominante é



o metilmercúrio. Como principais transformações bióticas temos a metilação do mercúrio inorgânico, com a consequente formação de compostos orgânicos de mercúrio e como principais transformações abióticas, a transalquilação e a actividade húmica (Tavares, 1995).

2.3.1 Hg nos sedimentos

Depois de depositada a fracção particulada nos sedimentos, as espécies de mercúrio estão sujeitas a várias reacções químicas. Na Figura 2.2 encontram-se esquematizadas as principais reacções que podem envolver o mercúrio nos sedimentos.

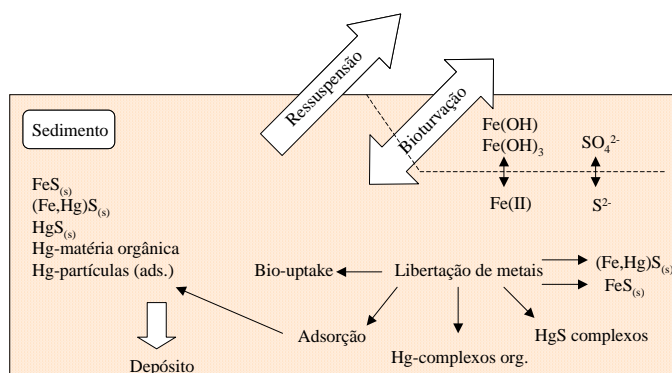


Figura 2.2 – Representação esquemática do ciclo do mercúrio nos sedimentos (fonte: Válega, 2002)

As condições físico-químicas dos sedimentos, tais como pH e potencial redox controlam os processos de adsorção e retenção do mercúrio nestes. Os minerais argilosos, os óxidos e hidróxidos de ferro e manganês, os sulfuretos e a matéria orgânica, apresentam-se como principais componentes nos processos de retenção. A retenção do mercúrio no sedimento pode ocorrer através de forças de Van der Waals, ligações covalentes, co-precipitação com óxidos de ferro e manganês e por incorporação do metal nas redes cristalinas dos próprios constituintes do sedimento (Válega, 2002).

Em ambientes sedimentares bastante redutores, o mercúrio pode ser encontrado na forma elementar; no entanto, à medida que o potencial redox aumenta, o mercúrio oxida-se podendo o ião Hg^{2+} associar-se aos sulfuretos, formando o sulfureto de mercúrio que pode precipitar dado possuir um coeficiente de solubilidade relativamente baixo. Em condições óxicas os sulfuretos são oxidados a sulfatos e o ião Hg^{2+} pode-se associar a óxidos e hidróxidos de ferro e manganês (Ramalhosa, 2002). A remobilização do mercúrio do sedimento para a água intersticial pode ocorrer através da redução dos óxidos e hidróxidos de ferro e manganês. A diferença entre as concentrações de



mercúrio no sedimento e na água intersticial pode estar relacionada com processos de precipitação e dissolução de sulfuretos, bem como com processos de remobilização do metal do sedimento para a água por acção de microrganismos (Válega, 2002).

O mercúrio elementar também se pode formar através da redução de Hg^{2+} por acção de substâncias húmicas e pela luz. Este por sua vez pode difundir-se pelo sedimento, atingindo a superfície e reentrar na atmosfera (EPA, 1997). Em relação às espécies organomercúricas, o metilmercúrio pode-se formar através de processos microbiológicos em sedimentos anóxicos.

2.3.2 Hg na coluna de água

Na Figura 2.3 encontra-se representado o ciclo biogeoquímico do mercúrio no meio aquático.

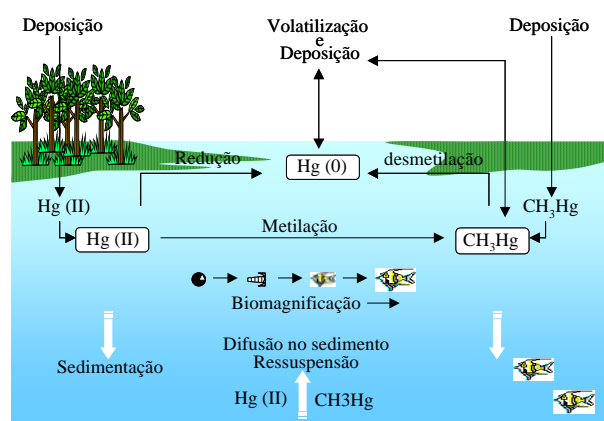


Figura 2.3 – Representação esquemática do ciclo do mercúrio na coluna de água (fonte: Válega, 2002)

Para além das fontes antropogénicas, a deposição de mercúrio via atmosférica (principalmente associada com a precipitação), constitui uma fonte de mercúrio para o sistema aquático. Uma vez no meio aquático o mercúrio pode entrar num complexo ciclo, onde as várias formas de mercúrio se podem converter umas nas outras. O mercúrio pode ficar retido nos sedimentos através de processos de sedimentação, podendo voltar à coluna de água através de processos de ressuspensão e entrar na cadeia alimentar ou até mesmo voltar a reentrar na atmosfera (Válega, 2002).

Em meios aquáticos, quando referimos o mercúrio, torna-se importante distinguir o mercúrio relativo à fracção dissolvida e à fracção particulada. A fracção dissolvida é operacionalmente definida como sendo a fracção constituída por todas as formas do metal capazes de passar por um filtro de porosidade $0,45 \mu\text{m}$ (Fitzgerald, 1979). Na



forma dissolvida podemos encontrar o mercúrio nas suas formas inorgânicas solúveis (tais como HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{OH})_2$, $\text{Hg}(\text{HS})_2$, Hg^0 , HgS_2^{2-} e HgCl_4^{2-} , dependendo das condições do meio), complexado com ligandos orgânicos e ainda compostos orgânicos de mercúrio, tais como CH_3HgCl , CH_3HgOH , CH_3Hg (Ramalhosa, 2002). As principais espécies de mercúrio na fracção dissolvida encontram-se condicionadas pelo pH e pela presença de cloretos (Pereira, 1996; Ramalhosa, 2002). Para além do pH e da concentração de cloretos na água, outros factores influenciam a química do mercúrio, tais como, a presença de ligandos orgânicos, a concentração de oxigénio dissolvido na água e a concentração de matéria orgânica na mesma (Pereira 1996).

Em relação à fracção particulada podemos encontrar precipitados que contêm mercúrio (HgS), espécies de mercúrio formadas por adsorção e co-precipitação (HgS , $\text{Hg}(\text{OH})_2$, HgCl_2 e adsorvidas à matéria orgânica) ou ainda organismos vivos, uma vez que existem compostos de mercúrio capazes de serem incorporados nas células ou até mesmo a simples adsorção de compostos de mercúrio nas superfícies dos organismos, tal como referenciado por Ramalhosa (2002). Na coluna de água o mercúrio encontra-se preferencialmente associado à matéria particulada em suspensão, uma vez que esta normalmente possui carga eléctrica negativa à superfície e como tal a adsorção de cationes é favorável em relação à adsorção de aniões, tornando-se assim o processo fundamental de transporte do mercúrio neste meio (Ramalhosa, 2002).

As espécies de mercúrio reactivo incluem as espécies inorgânicas de mercúrio dissolvidas, mercúrio elementar dissolvido e complexos de mercúrio lábeis (Válega, 2002). Como espécies de mercúrio não reactivo encontramos as espécies de mercúrio que formam ligações covalentes com átomos de carbono e complexos de mercúrio não lábeis com a matéria orgânica (Ramalhosa, 2002).

2.3.3 Hg na biosfera

O Hg é rapidamente bioacumulado e ampliado através da cadeia alimentar, mesmo quando as concentrações desse metal na água e nas plantas aquáticas são baixas (Lodenius & Malm, 1998 *in* Ramalhosa 2002). Na cadeia alimentar podem-se distinguir os seguintes níveis: (a) bactérias, (b) produção primária (algas e macrófitas), (c) produção secundária (zooplâncton, insectos) e (d) produção terciária (peixes, marisco). Nos peixes, o Hg praticamente existe todo na forma de metilmercúrio.

A síntese biológica de espécies alquiladas de Hg pode ser responsável pela acumulação do metilmercúrio no biota, especialmente nos peixes predadores de grandes dimensões.



Lodenius & Malm (1998) obtiveram as maiores concentrações de Hg em peixes predadores, seguidos pelos peixes planctívoros e omnívoros, sendo as menores concentrações detectadas nos peixes herbívoros. De facto, pode ocorrer uma amplificação no teor de metilmercúrio de cerca de 10% através da cadeia alimentar, uma vez que as concentrações de Hg nos peixes piscívoros rondam os 0,2 a 1 mg kg⁻¹ em peso húmido, enquanto que as concentrações na água são geralmente inferiores a 1 ng dm⁻³ (Ramalhosa, 2002).

2.3.4 Hg na atmosfera

O ciclo do mercúrio na atmosfera é explicado em detalhe ao longo do capítulo seguinte.

3. O mercúrio atmosférico

3.1 Emissões

É bem conhecido o facto de que o mercúrio é emitido para a atmosfera por uma variedade de fontes naturais e antropogénicas (Nriagu & Pacyna 1988; Pirrone *et al.*, 1996; Pirrone *et al.*, 1998; Pacyna *et al.*, 2000). Os principais processos naturais que incluem a libertação de Hg para a atmosfera incluem a volatilização de Hg de ambientes marinhos e aquáticos, volatilização pela vegetação, emissões vulcânicas, desgaste/erosão de materiais geológicos e libertação associada às poeiras transportadas pelos ventos (Nriagu, 1989; Lindqvist *et al.*, 1991).

As emissões de mercúrio para a atmosfera oriundas de poeiras transportadas pelo vento, desgaste de rochas que contêm mercúrio e a libertação de mercúrio de minas abandonadas podem representar uma importante fonte difusa de mercúrio para o ambiente. O cinábrio é o principal minério que contém mercúrio, sendo conhecido há mais de 3000 anos. Os maiores depósitos do mundo deste minério estão localizados em Almadén (Espanha), Idrja (Eslovénia) e Monte Amiata (Itália) e têm sido explorados desde a antiguidade para a extração de ouro e prata (Pirrone *et al.*, 1998).

As emissões de mercúrio a partir da superfície dos solos e da água pode ocorrer devido a emissões naturais (como no caso de áreas que contenham minerais ricos em mercúrio) ou como re-emissões de mercúrio depositado devido a origem antropogénica. Estes dois processos são difíceis de separar, mas em conjunto perfazem um fluxo significativo de mercúrio para a atmosfera.



As maiores fontes antropogénicas incluem fontes pontuais e em área. As fontes em área incluem a queima de combustível em pequena escala, a quebra de lâmpadas eléctricas, uso laboratorial, preparações dentárias e aterros. As fontes pontuais incluem a queima de carvão e de óleo em centrais termoeléctricas bem como nas residências, incineração de resíduos sólidos (resíduos municipais e médicos), zonas industriais e comerciais e fundições de metais não ferrosos.

Vários trabalhos têm indicado que, de uma forma global, as emissões naturais de mercúrio para o ambiente são quantitativamente comparáveis às emissões antropogénicas (Lindberg *et al.*, 1975; Lindqvist *et al.*, 1984; Lindberg *et al.*, 1987; D'Itri, 1990).

Na Tabela 3.1 apresentam-se as emissões de Hg a partir de diversas fontes antropogénicas para a Europa, Estados Unidos e Canadá.

Tabela 3.1 – Emissões atmosféricas de Hg a partir de fontes antropogénicas (toneladas/ano) (fonte: Carapeto, 1999).

Fonte	Europa, 1990	EUA, 1990	Canadá, 1982
Combustão de combustíveis fósseis	195	77,5	8
Processos industriais	390	29	16
Incineração de resíduos	28	118	2
Outras fontes	14	4,5	5
Total	627	229	31

3.2 Especificação do mercúrio atmosférico

Muitos problemas e desafios estão relacionados com os aspectos da especificação do Hg. Como é que as diferentes espécies de mercúrio podem ser separadas umas das outras? É necessário separar as diferentes espécies durante a amostragem? Podem as espécies ser separadas durante a amostragem ou é necessário um passo separado? Outro problema é as pequenas quantidades existentes de cada espécie. Na maior parte dos casos é necessário realizar um passo de concentração para se poderem analisar e quantificar as diferentes espécies de mercúrio. Quando se lida com concentrações tão pequenas o problema da contaminação é um desafio a ter em conta. As amostras podem ser contaminadas por ar ambiente, pelo equipamento usado para a amostragem e análise e também pelos operadores. No caso de espécies amostradas no ar, o local de amostragem pode ser crucial. Mesmo pequenas quantidades das espécies de interesse que evaporam das paredes, do chão ou das redondezas podem alterar



significativamente o resultado. Estas e outras considerações devem ser tidas em conta ao realizar amostragens e posterior análise de diferentes espécies de mercúrio.

Na Tabela 3.2 encontram-se as diferentes espécies de Hg.

Tabela 3.2 – Classificação de Brosset para as diferentes espécies de Hg. H é a constante adimensional da Lei de Henry. (fonte: Valdal, 2002)

Hg Total (Hg _T)			
I Hg (H ~ 0.3) Insolúvel em água		II Hg (H ~ 10 ⁻⁴ ou mais baixo) Solúvel em água	
Hg ^{Ia}	Hg ^{Ib}	Hg ^{IIa} (MGR) Reduzido por NaBH ₄ e SnCl ₂	Hg ^{IIb} Reduzido por NaBH ₄ , não por SnCl ₂
Vapor metálico Hg ⁰	Org-Hg-Org: Hg(CH ₃) ₂	Inorg-Hg-Inorg: Cl-Hg-Cl	Org-Hg-Inorg: CH ₃ HgCl

O termo “Mercúrio Gasoso Total” ou MGT para abreviar abrange como o próprio nome indica todas as formas de mercúrio. O termo é também utilizado para o mercúrio que é recolhido em tubos de amostragem constituídos por areia revestida a ouro. Normalmente o Hg⁰ constitui cerca de 90% do mercúrio presente no ar e é deste modo o maior constituinte do MGT. O mercúrio pode ser adsorvido numa variedade de materiais, e muitos destes têm sido testados para realizar amostragens no ar ambiente durante as últimas décadas. Exemplos destes materiais são o carbono activado (simples ou tratado), óxidos de magnésio, sulfitos de chumbo e diferentes líquidos absorventes. Outro método de colher mercúrio é tirar partido da sua habilidade para amalgamar metais nobres como o ouro e a prata. Hoje em dia este método é o mais usado na amostragem de MGT (Olmez & Ames, 1997).

O metal precioso mais comum usado nas armadilhas é o ouro. Todos os métodos manuais são muito similares e pouco mudaram nos últimos 20 anos. O método manual de amostragem de MGT é descrito mais pormenorizadamente no capítulo 7.

O mercúrio total particulado, ou MTP, é definido como o mercúrio atmosférico associado com matéria particulada. Esta forma de mercúrio está presente no ar ambiente em quantidades muito pequenas.

O termo mercúrio gasoso reactivo (MGR) é usualmente usado para descrever a fracção inorgânica divalente (Cl-Hg-Cl), no entanto uma designação mais correcta é mercúrio gasoso divalente (MGD).



3.3 Transformações e transporte atmosférico

O mercúrio é emitido em três formas principais: vapor elementar (Hg^0), gasoso divalente (HgII) e mercúrio na fase particulado Hg(p) . As escalas espaciais e temporais do transporte do mercúrio na atmosfera e a sua transferência para receptores aquáticos e terrestres dependem principalmente das características químicas e físicas das três formas do mercúrio atmosférico que se relacionam com outros poluentes atmosféricos (Schroeder & Munthe, 1998; Pacyna & Keeler, 1995; Petersen *et al.*, 1998; Pirrone *et al.*, 2000; Munthe *et al.*, 2000).

O vapor de mercúrio elementar é relativamente inerte para as reacções químicas com outros constituintes atmosféricos e é muito pouco solúvel em água pura. Isto dá ao mercúrio atmosférico um tempo de residência na atmosfera de aproximadamente um ano. Uma vez libertado para a atmosfera, o mercúrio pode ser dispersado e transportado ao longo de grandes distâncias, ao longo da escala global antes de ser depositado em receptores aquáticos e terrestres.

Julga-se que uma grande parte das reacções envolvendo o Hg na atmosfera tem lugar nos aerossóis, gotas de nevoeiro e nuvens. Em 1995 Pleijel e Munthe realizaram uma série de experiências sobre as possíveis transformações aquosas na atmosfera. Eles usaram o CAM-model (Chemistry of Atmospheric Mercury) para testar o impacto dos diferentes parâmetros nas reacções. Este modelo foi descrito por Pleijel e Munthe em 1994. A Figura 3.1 mostra as mais importantes transformações incluídas neste modelo.

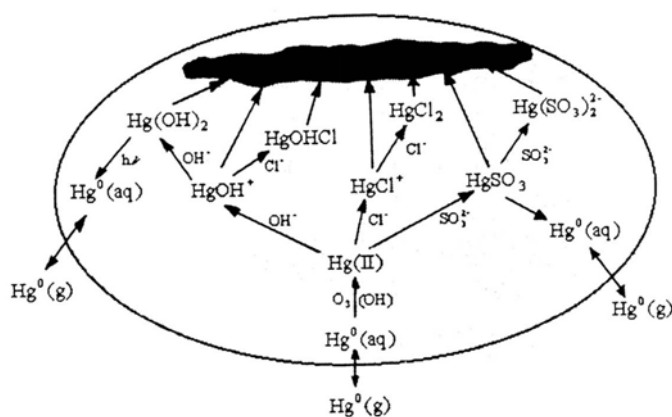
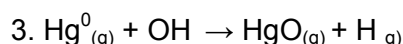
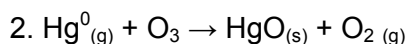
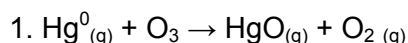


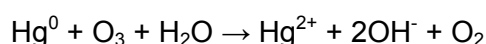
Figura 3.1 – Transformações do mercúrio que ocorrem numa gota de nevoeiro. O mercúrio elementar com origem nas fontes de emissão entra na gota até o equilíbrio ser estabelecido. A oxidação aquosa do Hg^0 transfere Hg do ar para a gota. A redução do Hg(II) vai ocorrer no sentido inverso. Alguns complexos de Hg são adsorvidos sobre as partículas dentro da gota (parte superior da figura) (fonte: Valdal, 2002)



Os percursos mais importantes para a oxidação da fase gasosa, são as reacções com o O_3 (Hall, 1995) e também com o radical OH (Sommar *et al.*, 2001). Na fase gasosa o Hg^0 pode também ser oxidado pelo O_3 .



A oxidação do Hg^0 na fase aquosa pensa-se ser a seguinte:



A oxidação do Hg^0 leva à formação de espécies de Hg (II) que são muito menos voláteis do que o Hg^0 e que têm tendência a condensar na matéria particulada atmosférica ou então a depositar-se nas superfícies terrestres e aquáticas. Na presença de água líquida na atmosfera (nevoeiro, nuvens ou precipitação) pequenas quantidades de Hg^0 são dissolvidas e podem ser oxidadas na fase aquosa por O_3 (Munthe, 1992) ou radicais OH (Gardfeldt *et al.*, 2001). As reacções na fase aquosa ocorrem a uma taxa superior às reacções na fase gasosa devido à baixa solubilidade do Hg^0 na água e à baixa quantidade de água líquida na atmosfera, a taxa geral de oxidação é comparável à oxidação da fase gasosa. A redução para Hg^0 e o consequente retorno para a fase gasosa pode ocorrer devido a reacções com dióxidos de enxofre e radicais HO_2 . A taxa de redução é governada de algum modo pela complexação da química do Hg (II) na fase líquida. Há uma gama de possíveis produtos de complexação de maior ou menor importância dependendo do pH da fase aquosa e da composição química das partículas do aerossol original. O Hg (II) presente no nevoeiro e na chuva pode ser adsorvido pela matéria particulada removida pelas gotas. Isto é particularmente provável de acontecer se a matéria particulada for rica em carbono elementar (fuligem) uma vez que o coeficiente de adsorção do Hg para a fuligem é elevado.

O Hg na atmosfera associado com matéria particulada suspensa tem a sua origem essencialmente devido a duas fontes. A primeira é o Hg nas partículas emitidas directamente pela indústria e pelas centrais de produção de energia. A segunda fonte do Hg associado a matéria particulada é a adsorção de Hg^0 e Hg (II) da fase gasosa ou aquosa.



3.4 Transporte a longa distância

O transporte a longa distância na Europa foi pela primeira vez observado no final dos anos setenta na Suécia (Brosset, 1982). As actividades de monitorização de longo-termo levadas a cabo na Escandinávia têm mostrado um gradiente de deposição húmida de Hg com elevados fluxos na parte sudoeste da região que se encontra mais próxima das maiores fontes emissoras da Europa Central. Padrões semelhantes têm sido observados na América do Norte. Os estudos escandinavos têm revelado também um decréscimo acentuado na deposição húmida após uma redução nas emissões de Hg por volta de 1990 (Iverfeldt *et al.*, 1995; Munthe *et al.*, 2001).

Projectos de investigação recentes conduzidos ao abrigo do Programa de Investigação para o Ambiente e para o Clima têm revelado que os níveis de mercúrio atmosférico com influência antropogénica na Europa são ainda consideráveis apesar da redução nas emissões ocorridas na última década (Pirrone *et al.*, 2000; Munthe *et al.*, 2001). Estes projectos de investigação demonstraram claramente a influência do ciclo global do mercúrio. Os autores concluíram que apesar da diminuição das emissões de mercúrio nas últimas décadas, a deposição atmosférica de mercúrio aumentou quando comparada com os tempos pré-industriais. Segundo os mesmos autores, uma grande porção do mercúrio presente na atmosfera é devido a décadas de emissões oriundas de actividades antropogénicas. Eles afirmam que a componente natural de Hg na atmosfera é difícil de estimar, mas que será da ordem de 20-40%. As actividades antropogénicas aumentaram os níveis de Hg na atmosfera de fundo de um factor de 3 aproximadamente. (Working group on mercury, 2001)

3.5 Deposição seca para receptores aquáticos e terrestres

A deposição seca de Hg pode ocorrer devido a dois processos. Um é a deposição de mercúrio elementar na fase gasosa, o outro, é a deposição de matéria particulada na qual o Hg se encontra reversível ou irreversivelmente adsorvido. O primeiro processo é extremamente difícil de quantificar uma vez que depende de fenómenos meteorológicos como a velocidade do vento e a temperatura, bem como a própria geomorfologia da superfície em consideração. A maior parte dos estudos à escala regional têm assumido que o fluxo gasoso de Hg(0) nas interfaces solo e água é zero (Pai *et al.*, 1997). Recentemente têm vindo a ser realizados várias experiências utilizando câmaras de fluxo especialmente à superfície de águas para testar a validade deste pressuposto e para



verificar se é possível parametrizar o balanço dos fluxos em função da temperatura e da radiação solar (Atmospheric Environment special issue 2001).

O segundo processo de deposição seca, que envolve o Hg particulado só foi recentemente considerada em termos do Hg se encontrar irreversivelmente ligado à matéria particulada emitida pelos gases de exaustão das instalações industriais. O papel do aerossol atmosférico como veículo para a deposição de Hg foi recentemente investigada por Pirrone *et al.* (2000). Esta investigação preliminar considerou as várias possíveis fontes do aerossol, urbano, continental, marinho e desértico individualmente e teve também em conta a possível deliquescente das partículas durante períodos de elevada humidade com a consequente química da fase aquosa e alteração da velocidade de deposição devido ao aumento da massa e diâmetro resultantes da adsorção do vapor de água.

Os resultados obtidos sugerem que a sedimentação é secundária à remoção húmida. Isto é particularmente verdade em zonas costeiras onde o mar é uma constante fonte de partículas deliquescentes do aerossol capazes de adsorver Hg(0), que sujeito a oxidação a Hg (II) na fase aquosa resultaria na continua adsorção de Hg(0) (Working group on mercury, 2001).

3.6 Remoção húmida pela precipitação

Os processos de remoção húmida dizem respeito às espécies químicas solúveis (Hg (II) e os seus compostos, algum Hg (0)) e matéria particulada removida abaixo das nuvens. O fluxo total de deposição húmida tem o contributo de dois factores. O primeiro deriva da contínua transferência de mercúrio para a água das nuvens, que é descrito por modelos químicos. Existem dois factores limitantes aqui, a taxa de absorção de mercúrio elementar na fase aquosa, que é regulado pela constante da lei de Henry e a subsequente oxidação de Hg(0) a Hg (II) pelas constantes das taxas das reacções e as concentrações iniciais das espécies oxidantes. O fluxo total depende do conteúdo em água líquida nas nuvens e da percentagem das gotas da nuvem que chega à superfície. A segunda contribuição do fluxo total de mercúrio é a remoção física da matéria particulada durante os eventos de precipitação (Working group on mercury, 2001).



3.7 Concentrações de mercúrio no ar

Os níveis de mercúrio na atmosfera de fundo da troposfera do hemisfério norte são estimados em 2 ng/m^3 . Os níveis na troposfera superior são ligeiramente inferiores, mas ainda têm sido realizadas poucas medições. Em áreas remotas da actividade industrial da Europa, como o sul da Suécia e da Itália, as concentrações médias de mercúrio total na atmosfera são geralmente de $2\text{-}3 \text{ ng/m}^3$ durante o Verão e de $3\text{-}4 \text{ ng/m}^3$ no Inverno. As concentrações médias no ar urbano são geralmente superiores, por exemplo, um valor de 10 ng/m^3 foi medido em Mainz na Alemanha e numa área urbana de Itália. Dentro da União Europeia as gamas de concentrações de mercúrio atmosférico são geralmente da seguinte ordem: áreas remotas $0,001\text{-}6 \text{ ng/m}^3$, áreas urbanas $0,1\text{-}5 \text{ ng/m}^3$ e zonas industriais $0,5\text{-}20 \text{ ng/m}^3$ (WHO, 2000).

“Hot Spots” de concentrações de mercúrio têm sido reportados perto de zonas industriais ou em locais onde se têm utilizado fungicidas à base de mercúrio. Fujimura (1964) reportou níveis de mercúrio na atmosfera até 10000 ng/m^3 perto de campos de arroz onde foram utilizados fungicidas à base de mercúrio e valores até 18000 ng/m^3 perto de uma auto-estrada muito movimentada no Japão.

Os valores no ar podem alcançar 600 a 1500 ng/m^3 perto de minas de mercúrio e refinarias (WHO, 1976).

Todos os estudos publicados até à data indicam que o mercúrio particulado contabiliza menos de 5% do mercúrio total na atmosfera.

A Figura 3.2 demonstra a distribuição de MGT na Europa em 2002.

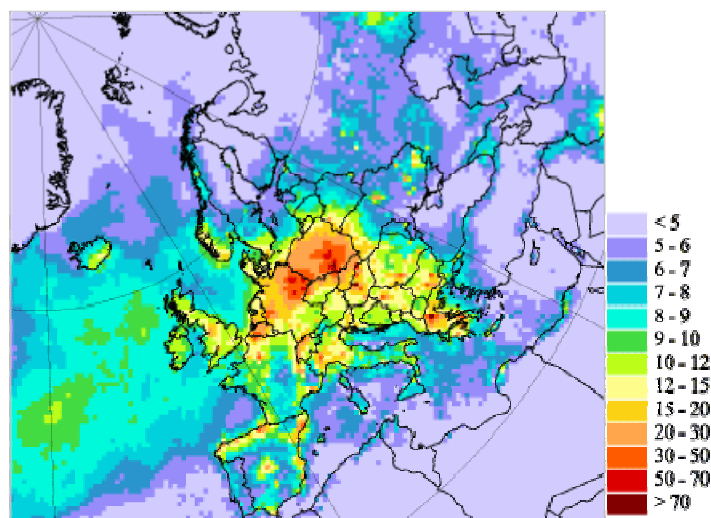


Figura 3.2 – Concentrações médias anuais de MGT (mercúrio gasoso total) em 2002 (ng/m^3)

(fonte: http://www.msceast.org/hms/results_map.html)



Tien-Ho *et al.* (2006) realizaram várias medições de mercúrio atmosférico em Taiwan e obtiveram valores até 90 ng/m^3 dependendo dos locais onde foram realizadas as medições. Estes autores verificaram que as concentrações de mercúrio gasoso atmosférico aumentavam dramaticamente todos os dias quando o sol nascia, atingindo o máximo por volta do meio-dia e voltando depois a decrescer. As concentrações obtidas ao meio-dia eram cerca de 5 vezes mais altas do que aquelas medidas durante a noite. Em certos casos as concentrações de mercúrio no ar parecem estar ainda mais relacionadas com a radiação solar do que propriamente com a temperatura, de tal modo que as concentrações de MGT no ar respondiam imediatamente ao aparecer do sol. Isto dá a ideia que alguma reacção de fotoredução está envolvida neste processos. A fotoquímica do mercúrio ainda não está muito bem entendida até ao momento, contudo, acredita-se que o metilmercúrio pode ser decomposto, ou que o mercúrio divalente possa ser reduzido para libertar mercúrio elementar dos solos ou superfície da água devido à radiação solar (Tien-Ho *et al.*, 2006).

Na Figura 3.3 pode-se observar o comportamento do MGT ao longo do dia no condado Hsinchu registado por Tien-Ho *et al.* (2006).

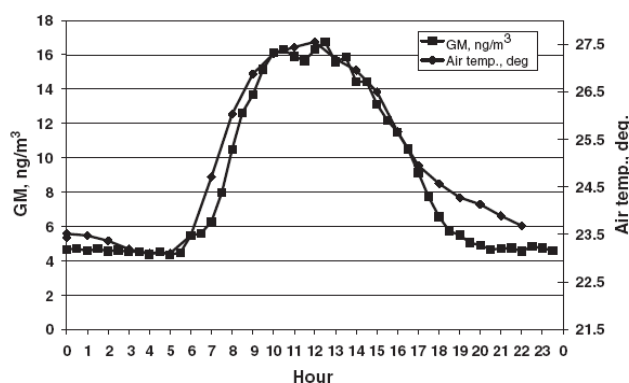


Figura 3.3 – Variação diária da concentração de mercúrio gasoso atmosférico e temperatura do ar no condado de Hsinchu (fonte: Tien-Ho *et al.*, 2006)

3.8 Modelação do mercúrio atmosférico

3.8.1 Modelação à escala local

Modelos aplicados à escala local para o mercúrio são utilizados para prever concentrações e fluxos de deposição de fontes pontuais com intervalos de tempo que vão desde algumas horas até vários dias numa malha com células em tamanho horizontal de 1 a 2000 km^2 . Estes modelos requerem um conhecimento detalhado das



reações químicas e processos atmosféricos da ordem dos minutos ou horas. Podem ser usados para prever os episódios de piores situações de um dado cenário e são tipicamente usados por agências reguladoras para estratégias de controlo e monitorização. Os modelos de escala local podem ser descritos como simples ou como avançados dependendo do modo como são assumidas e tratadas as diferentes variáveis. Modelos relativamente simples baseados na difusão Gaussiana assumem que as concentrações dos poluentes estarão distribuídas de modo uniforme e que não sofrerão alterações químicas e remoção significativas à medida que se afastam da fonte de emissão.

3.8.2 Modelação do transporte a longa distância

Os modelos Lagrangeanos desenvolvidos para o mercúrio e que se encontram actualmente em uso são variantes dos chamados modelos de trajectória. Estes modelos são formulados sob o pressuposto da difusão turbulenta simplificada. Nestas aproximações apenas as reacções químicas de 1ª ordem podem ser tratadas rigorosamente. No entanto a aproximação Lagrangeana evita muitas das complexidades computacionais associadas às soluções simultâneas de muitas equações diferenciais; isto resulta geralmente em não serem necessários tantos recursos computacionais e pode facilitar a compreensão dos problemas que não necessitam descrições de processos interactivos não-lineares.

A necessidade da compreensão do ciclo atmosférico do mercúrio fez evidenciar a necessidade directa da modelação dos processos físico-químicos das transformações das espécies atmosféricas de mercúrio por modelos Eulerianos. Estas aproximações empregam mecanismos químicos na fase gasosa e aquosa e rastreiam explicitamente as concentrações das várias espécies. Uma formulação numérica mais detalhada dos processos físico-químicos que ocorrem abaixo e dentro das nuvens em que ocorre ou não precipitação está incluída.

Tipicamente estes modelos contêm módulos para o cálculo das interacções químicas que movem as espécies na fase gasosa para as várias fases aquosas nas nuvens bem como o cálculo das transformações químicas na fase aquosa que ocorrem dentro das nuvens e nas gotas da água da chuva.

Os modelos de balanços de massa são descrições matemáticas relativamente simples do ambiente concebidas para obter uma compreensão quantitativa e qualitativa do comportamento das espécies de mercúrio, que são prováveis de serem encontradas em



mais do que um meio ambiente. Estes modelos subdividem o ambiente num determinado número de caixas bem misturadas que se assume terem características e concentrações homogéneas. O modelo calcula então como estão distribuídas as diferentes espécies neste sistema simplificado. A distribuição e a concentração que são estabelecidas em cada meio são influenciadas pelas propriedades intrínsecas do mercúrio e padrão de emissão e pelas características do ambiente onde são libertadas as espécies de mercúrio.

Modelos de caixa comportamentais podem servir como módulos de teste para modelos de dispersão atmosférica mais complexos que podem ser avassaladores na sua complexidade e na quantidade de dados que requerem e que produzem. Por exemplo, a incorporação do solo, vegetação e ambiente marinho num modelo de dispersão atmosférica podem fazer com que este seja impraticável e não transparente.

É então sugerido que os modelos de caixa podem ter um papel importante na tentativa de compreender o comportamento do modelo, testar expressões e valores parâmetro para a troca entre o ar e as superfícies, realizar análises de sensibilidade e incerteza e testar quais são os processos importantes para os incluir nos modelos de dispersão atmosférica.

Nas duas últimas décadas foi desenvolvido um número de modelos no receptor e aplicados em diferentes regiões para um número de elementos e compostos orgânicos com vista a avaliar os perfis das fontes emissoras em relação às concentrações no meio ambiente. Existem diferentes tipos de modelos no receptor. Técnicas estatísticas multivariável combinadas com análise de trajectórias foram as primeiras a ser aplicadas aos elementos traçadores e providenciam os perfis de emissão das fontes das quais se observam as respectivas concentrações no meio ambiente. Alternativamente, técnicas híbridas de modelação de deposição no receptor combinam modelos Lagrangeanos com modelos físicos ou empíricos (Pirrone *et al.*, 1995) com o objectivo de avaliar a contribuição relativa das fontes de emissão antropogénicas para as massas de ar que atravessam o local de monitorização. Estas técnicas têm sido utilizadas para elementos traçadores, incluindo o mercúrio e compostos orgânicos semi-voláteis (Pirrone & Keeler, 1996). No entanto, independentemente da técnica utilizada, a aplicação de modelos no receptor requer uma contínua observação, preferencialmente com uma elevada resolução temporal das concentrações ambiente dos elementos traçadores.



3.9. Toxicologia do mercúrio atmosférico

3.9.1 Valores limites de exposição de Hg atmosférico

O Working group on mercury recomenda o valor limite de exposição de $0,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a mercúrio elementar atmosférico (Hg^0) para a população em geral como média anual.

A agência para as substâncias tóxicas e registo de doenças dos Estados Unidos estabeleceu como limite de inalação de vapores de mercúrio em $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, para exposições por parte de populações sensíveis por um período de 24 horas por dia, 7 dias por semana, durante o período de vida da população, sendo este valor uma estimativa da exposição humana diária que provavelmente não resultará em risco.

A environmental protection agency (EPA) dos Estados Unidos determinou que o limite aceitável para exposição da população em geral a vapores de mercúrio é de $0,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (EPA, 1997).

A organização mundial de saúde (WHO) recomenda o valor de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de mercúrio atmosférico para exposições diárias.

Os vapores de mercúrio no ar em locais onde se trabalha com este metal não devem exceder os $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, este valor refere-se a exposições para trabalhadores adultos saudáveis durante 8 horas por dia, 40 horas por semana, durante uma vida de trabalho (Occupational Safety & Health Administration).

Se a concentração de mercúrio no ar for da ordem de $28 \text{ mg Hg}/\text{m}^3$ é considerado como constituindo um perigo imediato para toda a vida em geral e para a saúde (National Institute for Occupational Safety and health).

3.9.2 Mercúrio elementar

Os vapores de mercúrio elementar são rapidamente absorvidos através dos pulmões. Em humanos cerca de 75-85% de uma dose inalada é absorvida (Hursh *et al.*, 1985; WHO, 1991).

Mercúrio elementar na forma líquida ou na forma gasosa não são bem absorvidos pelo trato gastrointestinal (possivelmente menos de 0,01%) (Bornmann *et al.*, 1970).

O mercúrio elementar é solúvel em lípidos e a sua difusão através dos pulmões e consequente dissolução nos lípidos do sangue é relativamente rápida (WHO, 1991). É rapidamente distribuído através do corpo e rapidamente atravessa a placenta e a barreira sangue-cérebro (Vimy *et al.*, 1990).



Depois de assimilado, o Hg elementar é distribuído por todo o tipo de tecidos, mas acumula-se mais num certo tipo de órgãos, em particular nos rins.

O Hg elementar após oxidação é excretado através das fezes, urina e também pela transpiração. Cerca de 50% do mercúrio absorvido é excretado pelas fezes e urina. A taxa de excreção urinária está provavelmente dependente da dose de exposição (Barregard *et al.*, 1996).

As concentrações de Hg no sangue diminuem rapidamente com um tempo inicial de semi-vida de 2 a 4 dias, e uma fase mais lenta que engloba várias semanas (Cherian *et al.*, 1978). Na urina o tempo de semi-vida é de 40-90 dias (Roels *et al.*, 1991).

Em trabalhadores com um historial de exposição crónica a vapores de Hg elementar foi observada uma boa correlação entre as concentrações de Hg no sangue e na urina e a intensidade de exposição no final dos turnos de trabalho (Roels *et al.*, 1987).

3.9.3 Efeitos na saúde

Os sintomas observados na população derivados do envenenamento com vapores de mercúrio diferem devido à intensidade e à duração da exposição. A maior parte dos estudos têm sido realizados em sujeitos expostos a vapores de mercúrio nos seus locais de trabalho, mas também há alguns dados recolhidos devido a acidentes em que determinadas populações ficaram expostas ao mercúrio.

A exposição a concentrações elevadas de vapores de mercúrio pode causar efeitos neurológicos (distúrbios na memória, problemas em dormir, fadiga e tremores), efeitos renais, problemas respiratórios (edemas pulmonares, congestão e falhas respiratórias), efeitos cardiovasculares (elevada pressão sanguínea e palpitações do coração), efeitos gastrointestinais e hepáticos (náuseas, vómitos, diarreias e dores abdominais), efeitos na tireóide, efeitos imunológicos, efeitos a nível da derme (comichão, alergias) e efeitos a nível da reprodução.

A agência internacional para a pesquisa do cancro (IARC, 1993) avaliou o mercúrio metálico e os compostos de mercúrio inorgânico e concluiu que estes não tinham efeitos cancerígenos nos seres humanos.



3.10 Legislação sobre o mercúrio atmosférico

3.10.1 Legislação Nacional

A problemática do mercúrio atmosférico é abordada pela legislação nacional no Decreto-Lei n.º 276/99 de 23 de Julho que define as linhas de orientação da política de gestão da qualidade do ar e transpõe para a ordem jurídica interna a Directiva n.º 96/62/CE, do Conselho, de 27 de Setembro, relativa à avaliação e gestão da qualidade do ar ambiente.

O mercúrio é considerado como poluente atmosférico que deve ser tomado em consideração no âmbito da avaliação e gestão da qualidade do ar ambiente.

A Portaria nº 286/93 de 12 de Março fixa o valor limite de emissão de diversos poluentes, entre eles o mercúrio por fontes fixas, tendo em conta a natureza, as quantidades e a nocividade das emissões em causa, por forma a satisfazer as exigências de protecção do ambiente e de bem estar das populações.

O limite de emissão de mercúrio, expresso em mg/m^3 N a que ficam sujeitas as fontes fixas de todos os estabelecimentos industriais, para um teor de 8% de O_2 e gás seco nos efluentes gasosos é de $0,2 \text{ mg/m}^3$ N de Hg.

O limite de emissão para o mercúrio referido a 11% de O_2 nos efluentes gasosos resultantes da incineração de resíduos perigosos e resíduos sólidos urbanos é também de $0,2 \text{ mg/m}^3$ N.

3.10.2 Legislação Europeia

Em relação à legislação comunitária no que diz respeito ao mercúrio atmosférico, existe a Directiva 2004/107/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 15 de Dezembro de 2004 relativa ao arsénio, ao cádmio, ao mercúrio, ao níquel e aos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos no ar ambiente que estabelece a necessidade de reduzir a poluição destes compostos a níveis que minimizem os efeitos nocivos para a saúde humana e para o ambiente em geral. Em relação ao mercúrio a Directiva tem como objectivo determinar métodos e critérios comuns para a avaliação das suas concentrações no ar ambiente, e a sua respectiva deposição. O método de referência para a medição das concentrações de mercúrio gasoso total no ar ambiente será um método automatizado baseado na espectrometria de absorção atómica ou espectrometria de fluorescência atómica. Na ausência de um método normalizado CEN,



os Estados-Membros são autorizados a utilizar métodos normalizados nacionais ou métodos ISO.

3.10.3 Legislação da EPA

Nos Estados Unidos a Environmental Protection Agency (EPA) regulamentou o mercúrio atmosférico através da “Clean Air Act” na secção 112. Através desta regulamentação as indústrias são obrigadas através das melhores tecnologias disponíveis em reduzir ao máximo as suas emissões de Hg para os valores que a EPA considerar alcançáveis. Estas tecnologias conseguiram reduzir com sucesso cerca de 90% das emissões de incineradoras e estão a desenvolverem-se rapidamente para alcançar valores similares de reduções nas centrais termoeléctricas a carvão. Em 2001 foi fixado que até ao fim de 2007 as centrais termoeléctricas teriam que reduzir as suas emissões em 90% ao abrigo desta nova lei.

As centrais termoeléctricas são a maior fonte de mercúrio para a atmosfera nos Estados Unidos, cerca de 40% das emissões de mercúrio têm origem neste tipo de centrais.

A EPA estima que a implementação desta legislação irá reduzir as emissões de Hg para a atmosfera em 5 toneladas por ano até ao início de 2008, sendo que as emissões actuais são da ordem de 50 toneladas por ano.

3.11 Métodos de amostragem de mercúrio atmosférico

3.11.1 Medição de concentrações no ar ambiente

A amostragem e análise do mercúrio atmosférico é geralmente feita em termos de mercúrio gasoso total (MGT) que é uma fracção operacionalmente definida que inclui espécies que passam por um filtro de 45 μm ou por um outro sistema de filtragem como tampas de lã de quartzo que são depois recolhidas numa superfície de ouro. O MGT é composto essencialmente por vapor de Hg elementar com pequenas fracções de outras espécies voláteis como o HgCl_2 , CH_3HgCl ou $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$. Em locais remotos onde as concentrações de mercúrio particulado são geralmente baixas, o MGT é o principal constituinte (> 90%) das concentrações de mercúrio no ar.

Nos últimos anos têm sido desenvolvidos novos métodos automáticos e manuais para medir o MGT (Tekran, Inc; Urba *et al.*, 1999), mercúrio gasoso reactivo (MGR) (Tekran, Inc; Stratton & Lindberg, 1998; Sommar *et al.*, 2000) e mercúrio particulado (MP) (Keeler



et al., 1995; Lu *et al.*, 1999). Estes desenvolvimentos tornaram possível a determinação das concentrações urbanas e de fundo de MGT, MGR e MP.

Foram desenvolvidos denuders revestidos a ouro para remover vapor de Hg do ar, no entanto têm sido pouco utilizados.

Para o MP têm sido usados uma variedade de filtros como filtros de teflon ou filtros de fibra de quartzo. Antes da análise estes filtros sofrem um processo de digestão química seguida de redução-volatilização do mercúrio para Hg(0) e análise utilizando espectrometria de absorção atómica ou espectroscopia de fluorescência atómica.

Uma grande conclusão que se pode obter dos diferentes métodos para medir as diferentes espécies de Hg é que as concentrações de MGT podem ser medidas com elevada exactidão e que o MGR e MP são mais complexos (Position Paper on Mercury).

3.11.2 Medição de MGT

3.11.2.1 Métodos automáticos

Os métodos automáticos de medição de MGT baseiam-se numa série de diferentes analisadores automatizados que têm em comum a característica de realizar amostragens de MGT com curtos períodos de amostragem e elevados limites de detecção. São apresentados os mais utilizados analisadores de MGT.

O sistema Sir Galahad II (Figura 3.4) é usado para determinar as concentrações de Hg em termos de MGT.



Figura 3.4 – Analisador de Hg Sir Galahad (fonte: www.psanalytical.com)

Este sistema é baseado no detector de fluorescência Merlin Millenium. A amostra de ar é bombeada a um caudal conhecido através de um filtro e da armadilha Amasil®. Todo o mercúrio (Hg⁰) ou composto de mercúrio presente forma uma amálgama com o ouro ficando desse modo aprisionado. O mercúrio pode ser aprisionado mesmo a elevadas temperaturas. Ao completar a fase da amostra a armadilha é purgada com argón. Isto remove todos os restos do gás de amostragem que poderia causar interferências e



substitui-o por árgon o que permite uma máxima sensibilidade. Um rápido ciclo de aquecimento é então activado convertendo todas as formas de Hg em vapor que entra no detector onde produz um pico transiente. A calibração é feita utilizando o método descrito por Dumarey *et al.* (1985) é simples e exacto e pode ser controlado por computador. O limite de detecção é abaixo de 0,1 picogramas. O Sir Galahad é normalmente operado de modo contínuo onde a linha de amostragem é ligada directamente para repetir as análises com base num ciclo.

O analisador de mercúrio Tekran, modelo 2537A (Figura 3.5) é adequado para medições de MGT. A amostra de ar pré-filtrada passa através de cartuchos de ouro onde o mercúrio é recolhido. O mercúrio é depois desabsorvido e detectado num espectrofotómetro de fluorescência atómica integrado. O instrumento utiliza dois cartuchos de ouro em paralelo com métodos alternativos de operação (amostragem e desabsorção/análise) com uma base de operação de 10 minutos. Com um caudal de amostragem de 1,5 L/min é alcançado um limite de detecção de 0,15 ng/m³. Um pré-filtro de teflon de 47 mm de diâmetro protege os cartuchos de amostragem de contaminação por parte de matéria particulada. O instrumento e a fonte interna de permeação são calibrados antes dos períodos de amostragem pelo método descrito por Dumarey *et al.* (1985).



Figura 3.5 – Analisador de Hg Tekran 2537A (fonte: www.tekran.com)

O analisador Gardis é baseado em amalgamação com ouro e detecção de espectroscopia de absorção atómica (Urba *et al.*, 1995). O Gardis opera com o ar ambiente como gás de transporte e não necessita de árgon ou hélio para a detecção. A amostragem é feita a cerca de 1l/min com tempos de amostragem de 10 minutos. Dentro destas condições é alcançado um limite de detecção de 0,1 ng/m³. É utilizada uma membrana de PTFE com 25 mm de diâmetro para proteger a porta de entrada do analisador por contaminação de partículas de aerossol.



O analisador Lumex (Figura 3.6) é o mais versátil analisador de Hg actualmente a ser comercializado pois permite a análise de ar, gases, amostras de solos, rochas e água em laboratório ou no campo.



Figura 3.6 – Analisador de Hg Lumex RA-915⁺ (fonte: www.lumex.ru)

O limite de detecção para ar e gases é de 2 ng/m³ (com um tempo de resposta de 1 segundo), para líquidos é de 0,05 ng/l e para sólidos o limite é de 0,5 µg/kg. Pesa apenas 7,5 kg já com baterias incorporadas.

O princípio de funcionamento é o da espectrometria de absorção atómica para 254 nm de radiação de ressonância para os átomos de Hg utilizando a correcção de Zeeman.

O princípio de funcionamento do analisador de Hg UT-3000 (Figura 3.7) é baseado em armadilhas de ouro onde o MGT é capturado directamente da atmosfera e é posteriormente quantificado por espectroscopia de absorção atómica.



Figura 3.7 – Analisador de Hg UT-3000 (fonte: www.mercury-instruments.de)

Possui uma membrana de PTFE com uma porosidade de 0,45 µm para evitar a entrada de matéria particulada.

Os volumes de amostragem estão compreendidos entre 0,1 e 10 l. Os tempos de amostragem são de 10 segundos a 15 minutos dependendo das concentrações de MGT no ar e possui um limite de detecção inferior a 1 ng/m³. O gás de arraste é o ar ambiente,



não necessitando de nenhum outro tipo de gás. Possui um data logger com capacidade para registar até 10000 medições. O seu peso é de aproximadamente 9 kg.

3.11.2.2 Métodos manuais

Os métodos manuais de amostragem de MGT são baseados em armadilhas de ouro/prata onde o Hg é amalgamado. As amostras são posteriormente analisadas usando desabsorção térmica e detecção por espectrofotometria de absorção atómica. As armadilhas são normalmente constituídas por tubos de aço inox ou tubos de quartzo que contêm no seu interior o enchimento a ouro, ou ouro/prata.

O caudal de ar recomendado é da ordem de 0,5 L/min.

Neste trabalho para a determinação dos fluxos e concentrações de MGT no ar utilizou-se o método manual, este método é descrito em pormenor no capítulo do trabalho experimental realizado.

4. Medição de fluxos de mercúrio para a atmosfera

4.1 Modified Bowen Ratio (MBR)

A técnica micrometeorológica da razão modificada de Bowen (Modified Bowen Ratio) tipicamente requer a medição do fluxo de um gás traçador onde se pode aplicar a covariância de eddy (ex: CO₂, H₂O) e os dois gradientes de concentrações em altitude desse mesmo gás e do Hg⁰. Os coeficientes de transporte turbulento para o outro gás que não o Hg⁰ são determinados pelos fluxos escalares e gradientes de concentração. É assumida a similaridade entre os coeficientes de transporte para os vários escalares, que são depois aplicados ao gradiente medido de Hg⁰, resultando numa estimativa do fluxo (Cobos *et al.*, 2002).

O método MBR é baseado no pressuposto que a turbulência atmosférica transfere quantidades escalares indiscriminadamente. Se o fluxo F_{c1} e o gradiente Δ_{c1} de um constituinte de referência forem conhecidos, o fluxo de um constituinte desconhecido, F_{c2} , pode ser determinado através da medição do seu gradiente, Δ_{c2} , no mesmo intervalo de altitude através da seguinte equação:

$$F_{c2} = \frac{F_{c1}}{\Delta_{c1}} \Delta_{c2} = K \Delta_{c2} \quad (\text{equação 1})$$

Onde F e Δ representam gradientes de fluxos e concentrações de espécies químicas respectivamente, e K é o coeficiente de transporte turbulento para essas espécies.



A técnica micrometeorológica da razão modificada de Bowen apresenta a vantagem de não perturbar o meio e de consequentemente levar a resultados de quantificação mais representativos, no entanto, ela necessita da selecção e da estimação de vários parâmetros de modelação e só pode apenas ser utilizada em condições meteorológicas específicas (Magarelli & Fostier, 2005), para além disso, a necessidade de ter de medir simultaneamente fluxos e gradientes de outros gases limita a sua aplicabilidade em alguns casos (Cobos *et al.*, 2002).

Esta técnica não pode ser utilizada para medir fluxos de mercúrio de plantas individuais.

4.2 Câmaras de fluxo

Para a medição de fluxos de gases usa-se geralmente uma câmara que é atravessada por uma corrente de ar cujas características de entrada e saída são conhecidas ou determinadas. O valor do fluxo determina-se através do balanço entre a concentração de gás de entrada e a concentração do gás de saída reportando a unidade de área ou massa da fonte emissora.

São apresentados três tipos de técnicas de medição usados para determinar fluxos em plantas, solos e água.

Neste trabalho utilizou-se o método das câmaras de fluxo dinâmicas para a avaliação dos fluxos das diferentes espécies de plantas, coluna de água e sedimento.

4.2.1 Câmaras Estáticas

Uma câmara de fluxo estática é uma câmara fechada onde não há renovação da massa de ar interna e o gás é amostrado directamente no seu interior.

A principal desvantagem desta câmara reside no facto de não haver renovação de ar; este facto vai levar a que o Hg se acumule o que vai limitar a emissão na interface solo/atmosfera (Magarelli & Fostier, 2005).

4.2.2 Ecologically Controlled Enclosed Lysimeter Laboratories (Ecocell)

Os Ecocell são sistemas únicos de fluxo gasoso aberto que permitem a medição do fluxo de gás de um ecossistema inteiro de plantas largas sob condições ambientais precisamente controladas construídos em laboratório (Obrist *et al.*, 2004). Quando se faz



medição de fluxos com estes sistemas tenta-se simular as condições climáticas que se observaram na zona de onde as plantas são originárias.

São de dimensões relativamente elevadas ($7,3 \times 5,5 \times 4,5 \text{ m}^3$).

As principais vantagens: segue a mesma teoria que os sistemas de campo (como a câmara dinâmica de fluxo) mas a uma escala muito maior podendo medir continuamente o fluxo do sistema completo; consegue manipular os factores ambientais e medir a resposta do sistema com alta resolução; permite o acesso ao sistema radicular podendo estudar-se os processos abaixo da superfície do solo; melhora a manipulação das variáveis de interesse como as concentrações de CO_2 , vapor de água e o fluxo de Hg permitindo investigar possíveis correlações.

As principais desvantagens são o custo elevado e a necessidade de espaço.

Este sistema foi utilizado por Obrist *et al.* (2004) e na Figura 4.1 pode-se observar algumas imagens.

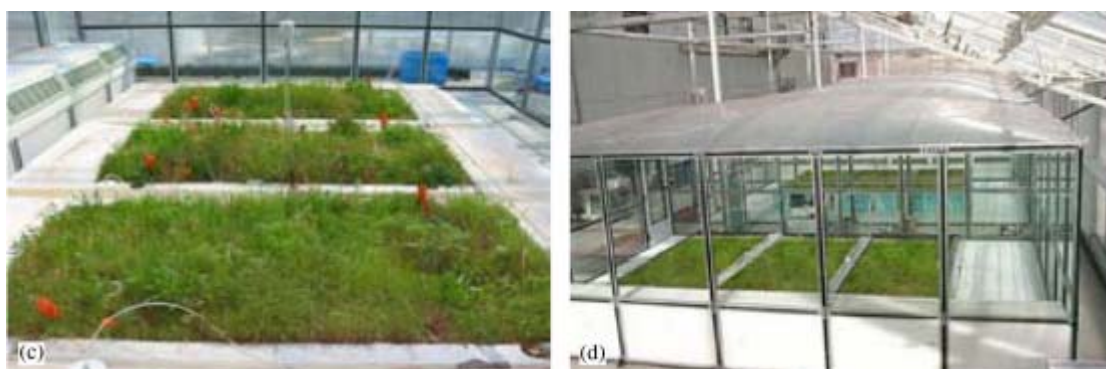


Figura 4.1 – Sistema de medição de fluxos Ecocell (fonte: Obrist *et al.*, 2004)

4.2.3 Câmaras dinâmicas

São câmaras geralmente de dimensões reduzidas quando comparadas com os Ecocells em que se isola a planta, amostra de solo ou de água para a medição de fluxos de mercúrio ou de outro gás a analisar. É um sistema de fluxo gasoso em que se faz passar continuamente um fluxo de ar constante pela câmara.

As principais vantagens são o facto de serem pequenas e fáceis de manusear, apresentam um baixo custo. Existem câmaras deste tipo com volumes muito variáveis podendo operar ao nível da folha ou planta inteira.

As desvantagens consistem num erro de determinação de fluxos elevado pois a amostragem pode não ser representativa para a planta caso esta seja de grandes dimensões, permitindo que só se use uma parte da planta; as plantas podem estar



sujeitas a um “stress” a que não estariam se estivessem no seu ambiente natural o que pode implicar modificações relativamente à emissão/absorção de mercúrio.

As câmaras dinâmicas podem ser do tipo rígido ou semi-rígido (Figuras 4.2 e 4.3)



Uma câmara dinâmica de fluxo do tipo rígido não é maleável nem flexível, só pode ser usada para fazer medição de fluxos de amostras que estejam dentro das dimensões da câmara. É mais indicada para fazer medições de amostras de solo ou de água, podendo também ser usada para plantas de dimensões compatíveis.

Figura 4.2 – Câmara dinâmica rígida (fonte: <http://www.acnatsci.org>)



Os sistemas de medição de fluxos semi-rígido são flexíveis e permitem uma maior maleabilidade de adaptação da câmara às plantas.

Podem ser usadas para amostrar apenas uma parte de plantas.

Figura 4.3 – Câmara dinâmica semi-rígida (fonte: Zhang *et al*, 2004)

4.3 Funcionamento de uma câmara de fluxo

A Figura 4.4 pretende demonstrar o funcionamento de uma câmara de fluxo aplicada a uma planta.

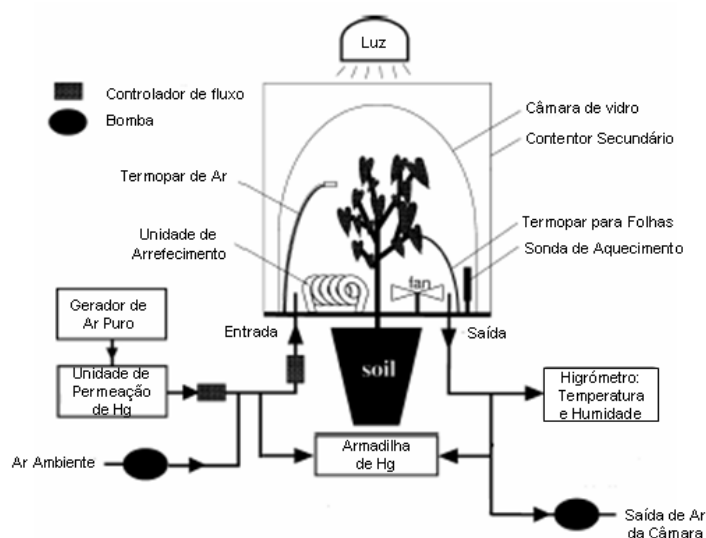


Figura 4.4 – Diagrama de uma câmara de fluxo (adaptado de: Ericksen & Gustin, 2003)

Este tipo sistema pode ser aplicado em laboratório ou no campo variando algumas das condições de funcionamento conforme o local escolhido. O esquema de funcionamento será mais ou menos semelhante conforme se estiver a fazer medições de fluxos de plantas, solo ou água, podendo o tipo de câmara dinâmica ser do tipo rígido ou semi-rígido.

De um modo simplificado o funcionamento do sistema consiste em fazer atravessar a câmara por um caudal de ar conhecido durante um determinado período de tempo, à entrada do sistema pode-se ter uma derivação que permite a entrada de ar e simultaneamente a colocação de uma armadilha de mercúrio para quantificar a concentração de mercúrio no ar que entra na câmara. Podem fazer-se variar algumas condições como a humidade, luminosidade, temperatura e turbulência no caso de se estar no laboratório; no campo está-se sujeito às condições meteorológicas.

O ar à saída da câmara atravessa uma armadilha de mercúrio onde o mercúrio forma uma amálgama com a areia no interior da armadilha, podendo ser colocadas duas armadilhas de mercúrio em série para verificar se todo o mercúrio é retido na primeira armadilha durante o período de amostragem.

4.3 Cálculo das concentrações de mercúrio no ar

As concentrações de Hg no ar são determinadas com base no volume de ar amostrado e a quantidade de Hg que fica retida nos tubos de amostragem.



O volume de ar amostrado é determinado com o auxílio de um medidor de caudal mássico, calibrado previamente em laboratório com um medidor de volume de bolha de sabão.

$$Caudal (m^3 / \text{min}) = \frac{\text{volume (l)} \times 10^{-3}}{\text{tempo (min)}} \quad (\text{equação 2})$$

Como é conhecido o tempo de amostragem e o respectivo caudal (medido com contadores de caudal mássico, marca Aalborg), obtém-se o volume em m^3 .

A quantificação da massa é dada pela equação 3.

$$\text{Massa Hg (ng)} = \text{massa Hg (tubo)} - \text{massa Hg (média tubos brancos)} \quad (\text{equação 3})$$

É subtraída a média da massa dos tubos brancos de cada dia a cada tubo utilizado em cada amostragem.

A concentração de Hg obtida em cada tubo é dada pela equação 4.

$$[Hg] (ng / m^3) = \frac{\text{massa Hg (ng)}}{\text{volume (m}^3\text{)}} \quad (\text{equação 4})$$

Em cada amostragem são feitas duas réplicas, ou seja, são colocadas duas armadilhas de Hg a fazer amostragem do ar em paralelo. Posteriormente é calculada a média das concentrações para as duas réplicas.

4.5 Cálculo dos fluxos de mercúrio

A troca de fluxos entre as interfaces, ar/solo e ar/água é calculada usando a seguinte expressão:

$$F = \frac{[Hg]_b - [Hg]_a}{A} \times Q \quad (\text{equação 5})$$

Onde $[Hg]_b$ e $[Hg]_a$ são as concentrações de mercúrio à saída da câmara e no ar ambiente (ng/m^3) respectivamente, obtidas pelo método descrito anteriormente. Q é o caudal que atravessa a câmara (m^3/h), A a área superficial de amostragem (m^2), F o fluxo de mercúrio ($ng\ m^{-2}\ h^{-1}$).



A troca de fluxos entre as interfaces ar/planta é calculada usando a seguinte expressão:

$$F = \frac{[Hg]_b - [Hg]_a}{M} \times Q \quad (\text{equação 6})$$

M é o peso seco da parte da planta onde se realizaram as amostragens (g). F é a taxa de emissão de mercúrio ($\text{ng g}_{\text{dw}}^{-1} \text{h}^{-1}$).

O peso seco é obtido através da pesagem da parte da planta usada na amostragem após sujeita a secagem durante 24 horas numa estufa a $(105 \pm 1) ^\circ\text{C}$.

Valores positivos de fluxo significam que houve volatilização de mercúrio para a atmosfera, valores negativos indicam que houve deposição de mercúrio.

5. Fluxos de mercúrio para a atmosfera

5.1 Solos/ Sedimentos

As fontes naturais de mercúrio na fase de vapor contabilizam entre um terço a metade do balanço total do mercúrio atmosférico. Para além dos oceanos e outros cursos de água, vulcões, depósitos minerais de mercúrio, os solos têm sido identificados como uma fonte terrestre e natural de mercúrio atmosférico (Carpi & Lindberg, 1996).

Os solos têm um particular interesse como fonte de mercúrio atmosférico devido à grande área superficial com potencial de emissão e devido ao facto de que os níveis de mercúrio no solo têm vindo a aumentar (Nater & Grigal, 1992 *in* Carpi and Lindberg, 1996).

A emissão de Hg pelo solo, resultante da transformação e transporte do Hg, geralmente envolve três etapas: produção de Hg^0 , difusão ou transporte de massa do Hg^0 das camadas mais internas do solo para a superfície e difusão ou transporte da massa de Hg^0 através do solo-ar para a atmosfera. As duas primeiras etapas são fortemente influenciadas pelas características físico-químicas do solo e a última é bastante influenciada pelas condições meteorológicas (Magarelli & Fostier, 2005).

Zhang *et al.* (2002) explicou o processo de emissão de mercúrio pelos solos utilizando o gradiente de MGT do ar do solo para o ar que se encontra à superfície. As concentrações de Hg^0 no solo não dependem apenas das concentrações de Hg no solo, dependendo também da taxa de redução de Hg^{2+} por processos fotoquímicos, processos térmicos e actividade biológica (Wang *et al.*, 2005).



Vários estudos reportados na literatura demonstram uma forte influência dos parâmetros meteorológicos sobre as emissões de Hg, entre eles, temperatura do solo e do ar, radiação solar, humidade relativa do ar e turbulência.

De um modo geral os fluxos de Hg correlacionam-se positivamente com a temperatura do ar, temperatura do solo e a radiação solar e apresentam correlações negativas com a humidade do ar. Os fluxos obtidos durante o dia são geralmente superiores aos obtidos durante a noite (Magarelli & Fostier, 2005).

A alta temperatura do solo contribui para o aumento da pressão de vapor de diferentes compostos de Hg, principalmente dos mais voláteis: Hg^0 e $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$. A elevação da temperatura pode também causar um aumento da actividade microbológica, que resultaria numa intensificação da formação de espécies voláteis de Hg (Bahlmann, 2003).

A equação de Arrhenius caracteriza a relação entre a temperatura do substrato e a taxa de reacção de um processo químico (Lindberg *et al.*, 1995; Carpi & Lindberg, 1998; Gustin *et al.*, 2002)

$$\ln K = \ln A - (\Delta H / RT) \quad (\text{equação 7})$$

Em que A é o número de vezes que os átomos estão próximos o suficiente para reagirem, ΔH é a energia de activação (E_a) ou o calor molar de vaporização (kcal mol^{-1}), T é a temperatura absoluta (K) e K é uma taxa constante cinética de transferência.

Segundo os testes de Wang *et al.* (2005) os fluxos de Hg e a temperatura do solo relacionaram-se bem com a equação de Arrhenius (tabela 10.1) o que implica que a temperatura do solo também controla o processo de emissão de Hg do solo. O aumento da temperatura do solo pode incrementar a actividade do Hg^{2+} e acelerar a velocidade com que este é foto-reduzido a Hg^0 . Entretanto a expansão do volume de ar nos poros do solo causada pela temperatura pode levar a que o Hg^0 se difunda para a atmosfera. Contudo estudos laboratoriais recentes demonstraram claramente que a radiação solar é um processo mais dominante do que a temperatura no que diz respeito à emissão de Hg de solos (Gustin *et al.*, 2002) e que os fluxos de Hg foto-induzidos são independentes da temperatura do solo (Bahlmann *et al.*, 2006). Como se pode ver na tabela 5.1 os coeficientes de correlação entre os fluxos de Hg e a radiação solar são maiores do que os observados entre os fluxos de Hg e a temperatura do solo. Uma vez que a temperatura do solo é controlada na natureza pela radiação solar, a boa relação entre a



temperatura do solo e os fluxos de Hg pode ser o reflexo das correlações entre a radiação solar e os fluxos de Hg.

Tabela 5.1 – Coeficientes de correlação de fluxos de mercúrio em diferentes locais das minas de Hg de Lanmuchang (fonte: Wang *et al.*, 2005)

Sampling site	Season	Hg flux and solar radiation (Linear equation)		Hg flux and soil temperature (Arrhenius equation)	
		R^2		R^2	
F1	Warm		0.70		0.60
	Cold		0.80		0.61
F2	Warm		0.81		0.71
	Cold		0.82		0.43
F3	Warm		0.83		0.69
	Cold		0.89		0.72
F4	Warm		0.67		0.27
F5	Warm		0.91		0.71

O mercúrio gasoso emitido pelos solos encontra-se em mais de 99,9% na forma inorgânica. Dos compostos de mercúrio inorgânico, apenas o mercúrio elementar (Hg^0) e os haletos de mercúrio têm pressões de vapor significativas. Uma vez que os haletos de mercúrio estão intrinsecamente ligados aos constituintes do solo, o Hg^0 é a espécie dominante de mercúrio emitido do solo para a atmosfera (Carpi & Lindberg, 1996).

Segundo estudos efectuados por Carpi & Lindberg (1996), em solos não contaminados por Hg, os fluxos de Hg obtidos em solos em zonas de sombra são da ordem dos $2 - 7 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ com um pico de emissão de $10 - 14 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, enquanto que os valores obtidos para solos directamente expostos à luz solar são da ordem de $20 - 55 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Estes investigadores chegaram à conclusão de que as emissões de Hg são superiores em solos expostos à radiação solar directa.

Fluxos de Hg (Figura 5.2) foram medidos na zona mineira de Lanmuchang na província de Guizhou (China) pelos investigadores Wang *et al.* (2005); esta zona é uma das mais importantes zonas de produção de Hg do mundo, constituindo cerca de 70% dos recursos de mercúrio Chineses. Por este motivo, os solos da zona encontram-se fortemente contaminados com Hg. Os valores obtidos para os fluxos foram de -623 a $10544 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ com uma média de $2283 \pm 2434 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. No ar ambiente foram encontradas concentrações de Hg de $35,2 \pm 26,1 \text{ ng m}^{-3}$ na estação fria, enquanto que na estação quente foram encontradas concentrações de $111,2 \pm 91,8 \text{ ng m}^{-3}$.



Tabela 5.2 – Fluxos de Hg do solo para a atmosfera medidos em diferentes locais da zona mineira de Lanmuchang (Wang *et al.*, 2005).

Local de medição	Data	Radiação solar média (W m^{-2})	Fluxo de Hg ($\text{ng m}^{-2} \text{h}^{-1}$)		[Hg] no solo ($\mu\text{g g}^{-1}$)
			Max	Min	
F1	4-5 Dez, 2002	257	3526	-695	313
F2	15-16 Maio, 2003	217	6922	-1503	247
F3	6-8 Maio, 2003	145	10544	-623	614

Em relação à precipitação, Lindberg *et al.* (1999) verificou que os fluxos de mercúrio num solo eram superiores numa ordem de grandeza de 5 vezes após uma chuvada do que aqueles que foram medidos antes da referida precipitação.

Em trabalhos desenvolvidos por Song & Heyst (2004), estes investigadores verificaram que o rápido aumento dos fluxos de mercúrio após um evento de precipitação é devido ao deslocamento do Hg intersticial de solo contaminado com mercúrio pela infiltração da água da chuva. A humidade no solo antes da precipitação desempenha um papel importante nas emissões de Hg^0 para a atmosfera. Quando o solo se encontra inicialmente seco (5-6 vol%), um aumento de cerca de 12 – 16 vezes nos fluxos de Hg é observado depois da precipitação. Contudo quando o solo se encontra razoavelmente húmido (> 15 vol%), não se verificaram aumentos nos fluxos após o evento de precipitação ter ocorrido.

Os investigadores Kim & Lindberg (1994) concluíram que as emissões de Hg são mais dominantes do que a deposição durante o dia e durante os meses de Primavera/Verão. Mesmo durante a noite a emissão é mais proeminente do que a deposição apesar de ser em menor magnitude quando comparada com a emissão diurna. Outro facto observado foi que a emissão de Hg dá-se frequentemente em condições de maior turbulência, ou seja, com maior velocidade do vento, ao passo que a deposição se verifica em condições mais estáveis.

Zhang *et al.* (2001) nos seus estudos concluíram a necessidade de usar um caudal elevado de ar ($15 - 40 \text{ l min}^{-1}$) para atravessar a câmara dinâmica de fluxo de modo a simular a turbulência.

A concentração de Hg no solo é um factor dominante que controla a emissão dos fluxos de Hg a partir do substrato para a atmosfera (Gustin *et al.*, 2000).

Num estudo realizado por Engle *et al.* (2005) sobre a influência do ozono sobre as emissões de Hg de uma variedade de substratos, estes autores verificaram que o O_3 é muito importante no controle sobre as emissões de Hg de substratos. Concluíram que uma vez que as concentrações de O_3 sensivelmente duplicaram nos últimos 100 anos



este facto terá levado a que as emissões de Hg a partir de substratos terrestres terão aumentado entre 65-72%.

5.2 Coluna de água

A troca de Hg entre a interface ar/água é uma componente crítica do ciclo global do Hg, uma vez que a área ocupada na superfície do planeta pela água é superior à área ocupada pela superfície terrestre. Termodinamicamente falando a troca entre o ar/água é governada pela Lei de Henry ($[Hg^0]_{ar} / [Hg^0]_{água} = H$) onde $[Hg^0]_{ar}$ é a concentração de Hg^0 no equilíbrio, $[Hg^0]_{água}$ é a concentração de mercúrio gasoso dissolvido (MGD) no equilíbrio e H é o coeficiente da Lei de Henry. Contudo, a troca é controlada por vários processos, incluindo processos físicos de difusão do Hg^0 na coluna de água e trocas na interface ar/água bem como processos biogeoquímicos de produção e consumo de MGD (Zhang & Lindberg, 1999).

Mason *et al.* (1995) sugeriu que organismos fotossintéticos (cyanobactérias e fitoplâncton) poderiam reduzir $Hg(II)$ a uma forma gasosa.

Devido à sua pressão de vapor e solubilidade, o mercúrio elementar (Hg^0) está sujeito a ser volatilizado da superfície da água à temperatura ambiente.

A tabela 10.3 resume os resultados obtidos por diferentes investigadores em diferentes locais onde foram medidos fluxos de Hg na interface ar/água. De um modo geral os fluxos de MGT da água para o ar são sempre superiores durante o dia quando comparados com os fluxos nocturnos, em termos sazonais os fluxos medidos no Inverno, estes são inferiores aos medidos no Verão.

Wang *et al.* (2006) verificaram que os fluxos de Hg na coluna de água estavam fortemente dependentes da radiação solar, pois durante as medições de Hg realizadas por estes investigadores na coluna de água utilizando câmaras de fluxo, ao cobrirem a câmara com folha de alumínio privando-a da luz o fluxo de Hg diminuiu bruscamente, voltando a aumentar quando a câmara é destapada.

O fluxo de Hg gasoso está dependente não só de factores físicos (temperatura, luminosidade e humidade) na água e no ar, mas também das concentrações de Hg na água (Mason & Fitzgerald, 1993; Mason *et al.*, 1993; Vandal *et al.*, 1995).

Os fluxos de Hg durante o dia no reservatório de Baihua são devidos ao facto de este reservatório estar fortemente contaminado com mercúrio ($250-1000 \text{ ng l}^{-1}$). As concentrações de Hg na água nas Everglades e nos lagos Suecos são geralmente inferiores a 2 ng l^{-1} (Lindqvist *et al.*, 1991).



Feng *et al.* (2003) concluíram que a emissão anual de Hg para a atmosfera a partir do reservatório de Baihua foi de 752 g, constituindo cerca de 3% do Hg total contido na coluna de água do reservatório.

Nos estudos de Zhang & Lindberg, (1999), estes investigadores verificaram que os fluxos de Hg estavam relacionados com a radiação solar, temperatura da água e velocidade do vento. A relação entre fluxo de MGT vs radiação solar é a que apresentou uma maior correlação, sendo de $r=0,81$ e $r=0,92$ para o Verão e Inverno respectivamente.

Um aspecto que foi notado foi o facto de que após um episódio de chuvada formou-se condensação na câmara o que levou a que o fluxo de Hg fosse negativo (indicando que houve remoção de Hg do ar da câmara para a superfície da água ou para as próprias paredes da câmara). Assim que a condensação começou a evaporar (pelo efeito do sol) o fluxo voltou a ser positivo.

Gardfeldt *et al.* (2001) realizaram várias campanhas de medição de fluxos de Hg sobre a superfície da água do mar e de diversos rios da Suécia. Os valores obtidos para a superfície do mar estiveram compreendidos entre $-2,72$ e $8,84 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ enquanto que para os rios foram obtidos valores compreendidos entre $-2,5$ e $88,9 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Os maiores valores foram obtidos durante medições realizadas durante o dia ao passo que os fluxos negativos foram registados durante a noite. Estes autores explicaram o facto de os fluxos obtidos para os rios serem cerca de 10 vezes superiores aos fluxos obtidos para o mar apesar de as concentrações de mercúrio total nas águas dos rios serem baixas (cerca de $2,3 \text{ ng dm}^{-3}$), devido à elevada concentração de matéria orgânica das águas dos rios que pode ter facilitado processos fotoquímicos de redução do Hg(II).

Em relação ao caudal de ar que se deve usar na câmara, ao contrário dos solos, não existem estudos que indiquem um caudal de varrimento mais adequado.

Na tabela 5.3 apresentam-se alguns fluxos de Hg medidos em diferentes locais.



Tabela 5.3 – Fluxos de Hg para a atmosfera medidos sobre a superfície da coluna de água de diferentes locais

Local de medição	Período do Ano	Tempo	Fluxo de Hg (ng m ⁻² h ⁻¹)	Referência
Everglades (USA)	Primavera/Verão	Dia	2,7	Zhang & Lindberg, 1999
		Noite	0,2	
Lago Superior (USA)	Verão	Dia	2,5	Vette, 1998
Lago Gardsjon (Suécia)	Primavera	Dia	8,5	Lindberg <i>et al.</i> , 1995
Lagos Suecos	Verão	Dia	7,9	Xiao <i>et al.</i> , 1991
Reservatório Baihua (China)	Outubro/Novembro (Estação fria)	Dia	13,5	Feng <i>et al.</i> , 2003
		Noite	0,05	
	Maio (Estação quente)	Dia	38,4	
		Noite	0,1	
	Março/Abril (Transição estação quente-fria)	Dia	43,2	
		Noite	0	
Área Costeira (Itália)	Verão	Dia	35,0	Ferrara & Mazzolai 1997
		Noite	0,1	
Perto de uma Ilha (Itália)	Verão	Dia	24,9	
		Noite	5,0	
Junto de uma fábrica (Itália)	Verão	Dia	44,0	
		Noite	8,2	
Montanha Jinyunshan, China	Inverno	Dia	3,4±1,5	Wang <i>et al.</i> , 2006
Longfengxi, China	Verão	Dia	618,6±339	

6. As plantas e o mercúrio

A fitorremediação é considerada um método eficaz e de baixo custo para descontaminar zonas moderadamente contaminadas. Este método deve ser encarado como “fitoestabilização”, quando as plantas são utilizadas para imobilizar metais e para acumulá-los debaixo do solo, nas suas raízes, em comparação com a “fitoextração” que consiste no uso de plantas como hiperacumuladores que são usadas para remover metais do solo e acumulá-los nos seus tecidos superiores. Estas plantas devem ser mais tarde colhidas para evitar que os metais se voltem a depositar nos solos quando as plantas se decompõem (Weis *et al.*, 2003).

Na maior parte dos casos as plantas que habitam em zonas húmidas e com teores de sal elevados não são de um modo geral hiperacumuladoras; o aspecto mecânico da sua colheita pode ser destrutivo para os solos. Assim sendo, acumular metais debaixo do solo nas raízes talvez seja a melhor alternativa uma vez que dificilmente voltarão aos solos (Weis *et al.*, 2003) durante o tempo de vida da planta.

Foi proposto o uso de plantas geneticamente modificadas para projectos de fitorremediação. Nestas plantas são introduzidas bactérias resistentes ao mercúrio “mcrA” e “mcrB” que removem o mercúrio através da sua conversão de sais de mercúrio



e de metilmercúrio para Hg^0 volátil que seria libertado para a atmosfera (Heaton *et al.*, 1998 *in* Weis *et al.*, 2003). Contudo esta técnica não considera os efeitos do potencial negativo que o mercúrio atmosférico pode ter quando depositado noutro lugar ou mesmo na respiração dos seres vivos.

6.1 Absorção de metais pesados

6.1.1 Pelas raízes

O local onde se processam todas as trocas iónicas entre o solo e a planta é designado por rizosfera e é definido como sendo a camada circular (2-5 mm) que rodeia a raiz da planta (Mehra & Farago, 1994). É já antigo o conhecimento de que a raiz da planta é por excelência o órgão de absorção de água e solutos minerais (iões).

A Figura 6.1 demonstra um corte transversal de uma raiz.

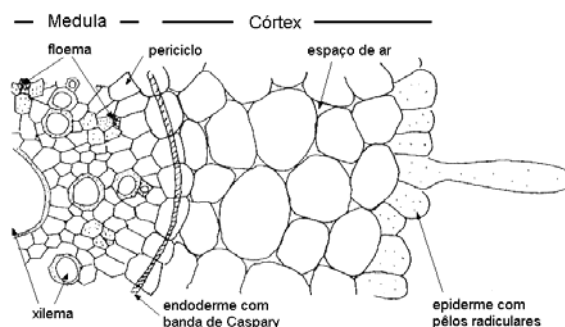


Figura 6.1 – Corte transversal de uma raiz (fonte: Válega, 2002)

A concentração de metais pesados nos diversos órgãos das plantas resulta do processo de absorção e translocação dos metais a partir das raízes, uma vez que estas acumulam grandes quantidades de metais (Albertsl *et al.*, 1990; Rozema *et al.*, 1990). Os metais são absorvidos a uma taxa que depende da concentração de metais na superfície da raiz (Caille *et al.*, 2004). A absorção de metais pelo caule não é muito significativa (Silva, 2000) e o processo mais comum de absorção de metais dá-se na raiz, com eventual translocação destes para a parte aérea da planta. A absorção de metais pesados pode ser efectuada de forma passiva, por via apoplástica (via extracelular) ou por via simplástica (via intracelular), mas geralmente é feita essencialmente por via apoplástica (Alvarenga *et al.*, 1998; Silva, 2000). A forma como os metais depois de absorvidos são translocados na planta, continua ainda um pouco por explicar; sabe-se no entanto, que o metal é translocado no interior da planta através do xilema, mas de que forma é que este



o faz é ainda pouco conhecida. Pensa-se que até certo ponto os metais são transportados sob a forma iónica ou sob a forma de complexos com ácidos orgânicos ou aminoácidos. Uma das explicações para o facto da maior parte dos metais nas plantas se concentrar nas raízes, resulta dos metais se poderem ligar às paredes celulares das raízes (Alvarenga *et al.*, 1998).

A absorção de metais pode ser condicionada não só por factores intrínsecos às plantas, mas também por factores externos, tais como, a temperatura e a luz e ainda à forma química do metal no sedimento (Caçador *et al.*, 2000). A distribuição de metais pesados por parte da planta depende da espécie química do metal que a planta absorveu e a sua absorção resulta de um processo de competição entre vários metais (Silva, 2000).

As plantas variam muito na quantidade de metais pesados que podem absorver dos solos, quer de espécie para espécie, quer ao longo dos vários estados de crescimento, quer de factores ambientais. As plantas podem apresentar para o mesmo metal taxas de absorção diferentes consoante as condições e tipo de solos em que se encontram (Alvarenga *et al.*, 1998).

Quando as plantas transferem metais das raízes para o tecido superior, estes são acumulados nas folhas e nos caules. O grau de deslocamento está dependente da espécie da planta, do metal em questão e das condições ambientais (Weis *et al.*, 2003).

Relativamente ao Hg estudos efectuados com membranas celulares modelares mostram que estas são altamente permeáveis ao Hg orgânico e inorgânico (Tavares, 1995).

Apesar de em estudos laboratoriais se verificar que em muitos casos a raiz contém uma concentração em Hg superior à do solo em que a planta cresce (situação indicativa de bioacumulação) nem sempre é estabelecido se o Hg está adsorvido à superfície do órgão de fixação da planta ou se está no seu interior (Tavares, 1995).

6.1.2 Pelas folhas

No caso do Hg, para além da absorção das plantas pela raiz e pela deposição seca, uma terceira via deve ser considerada: a absorção foliar de espécies voláteis e particuladas de Hg. A habilidade das plantas de absorverem vapores de mercúrio da atmosfera está actualmente bem estabelecida (Caille *et al.*, 2004). Contudo esta situação está dependente das condições de temperatura e luminosidade.

Segundo os estudos de Caille *et al.* (2004) a contribuição da deposição seca para a acumulação de mercúrio nas folhas das plantas é apenas de 1%, enquanto que a absorção foliar representa cerca de 33-73% do teor total de Hg nas folhas das plantas.



Normalmente as plantas adultas apresentam factores de enriquecimento porção aérea/raiz de metais pesados superiores aos das plantas jovens ou em crescimento. Este facto sugere que existe uma crescente acumulação deste elemento nos órgãos mais velhos da planta, nomeadamente nas folhas; esta situação, em parte, constitui uma estratégia de resistência das plantas ao stress por metais pesados, uma vez que estes órgãos podem cair ou ser cortados reduzindo assim a carga do individuo e consequentemente as consequências ao stress crescente e contínuo a que a planta estaria sujeita e ao qual acabaria por não resistir (Punz & Sieghart, 1993 *in* Tavares, C. 1995).

6.1.3 Fluxos de mercúrio para a atmosfera

Cerca de 30% da superfície terrestre está coberta por vegetação ($\sim 4 \times 10^9$ ha) (Lindberg *et al.*, 1998). Por esse motivo compreender o papel da vegetação no ciclo atmosférico do mercúrio é essencial.

Alguns estudos têm demonstrado a acumulação de Hg atmosférico na parte foliar da vegetação (Lindberg *et al.*, 1979; Rea *et al.*, 2002 *in* Ericksen & Gustin, 2003), ao passo que outros estudos têm demonstrado que a vegetação é uma fonte de Hg para a atmosfera (Hanson *et al.*, Lindberg *et al.*, 1998 *in* Ericksen & Gustin 2003).

A foliagem é uma superfície dinâmica e os fluxos de mercúrio da vegetação são bi-direccionais, com influência das concentrações de Hg quer a nível do solo quer a nível da atmosfera (Ericksen & Gustin, 2003).

De um modo geral em locais onde as concentrações de Hg nos solos são elevadas e as concentrações no ar são baixas as plantas servem como condutores de Hg do solo para a atmosfera, se as concentrações no solo forem baixas os fluxos para o ar são reduzidos. Em zonas onde as concentrações de Hg no ar são elevadas, como aquelas localizadas nas vizinhanças de pólos industriais pode ocorrer remoção do MGT do ar para a parte foliar das plantas. A taxa de remoção aumenta com o aumento das concentrações no ar (Ericksen & Gustin, 2003).

Na tabela 6.1 são apresentados valores de fluxo de MGT medidos em *Populus tremuloides*.



Tabela 6.1 – Fluxos de MGT em função da concentração de Hg no solo e no ar em condições de luminosidade e no escuro para a espécie *Populus tremuloides* (fonte: Ericksen & Gustin, 2003).

[Hg] no Solo (mg g^{-1})	[Hg] no Ar (ng m^{-3})	Fluxo de Hg (Luz) ($\text{ng m}^{-2} \text{h}^{-1}$)	Fluxo de Hg (Escuro) ($\text{ng m}^{-2} \text{h}^{-1}$)
0,03	2,4	$1,6 \pm 2,3$	$- 0,2 \pm 1,3$
0,03	11	$- 13,2 \pm 5,7$	$- 13,8 \pm 6,0$
0,03	30	$- 38,2 \pm 11,6$	$- 36,5 \pm 13,0$
6	2,4	$2,4 \pm 0,4$	$0,2 \pm 0,1$
6	30	$- 46,5 \pm 22,6$	$- 45,7 \pm 25,9$
12	2,4	$5,0 \pm 1,8$	$0,8 \pm 0,2$
12	30	$- 31,9 \pm 7,8$	$- 29,4 \pm 8,0$

Analisando a tabela verifica-se que quando as concentrações de Hg no solo são muito superiores às concentrações do ar os fluxos de Hg são positivos, sendo observado o inverso quando as concentrações no ar são superiores às do solo os fluxos são negativos (ocorre absorção foliar).

Hanson *et al.* (1998) verificou que o Hg era emitido pela superfície das plantas a baixas concentrações de Hg no ar ($0,5\text{-}1,5 \text{ ng m}^{-3}$), com concentrações intermédias no ar ($9\text{-}20 \text{ ng m}^{-3}$) houve pouca emissão, e com concentrações elevadas no ar ($50\text{-}70 \text{ ng m}^{-3}$) houve absorção pela parte foliar das plantas.

Para além das concentrações de Hg nos solos e na atmosfera, outros factores que controlam os fluxos de Hg são a temperatura, radiação solar, a turbulência atmosférica, a área da parte foliar das plantas e as próprias espécies de plantas.

Em relação á radiação solar, a emissão de MGT de plantas vasculares para a atmosfera foi estimada como estando compreendida entre 10 e $90 \text{ ng}^{-2} \text{ h}^{-1}$ quando expostas directamente à luz solar, tendo estas emissões sido muito mais reduzidas quando as plantas estão no escuro (Todd *et al.*, 1998).

Segundo os trabalhos desenvolvidos por Obrist *et al.* (2004), com recurso ao sistema de medição de fluxos Ecocell, a deposição de MGT foi dominante durante o Inverno enquanto que durante o Verão, Primavera e Outono dominaram as emissões de MGT para o ar. A radiação solar e a temperatura do ar estiveram fortemente correlacionadas com as emissões de MGT.

Kozuchowski & Johnson (1978); Siegel *et al.* (1974) (*in* Greger *et al.*, (2005) demonstraram que as espécies *Pseudocallyma alliacium*, *Persea americana*, *Leucaena glauca* e *Phragmites communis* libertavam mercúrio volátil para o ar.

Hanson *et al.* (1995) *in* Greger *et al.* (2005) verificou que nas espécies *Picea abies*, *Liriodendron tulipifera*, *Quercus alba* e *Acer rubrum* quando expostas a baixas



concentrações de Hg no ar a libertação de Hg para o ar a partir das folhas era mais significativo do que a absorção do ar para a mesma parte da planta.

Por sua vez Greger *et al.* (2005) num estudo onde se procurava avaliar as emissões de Hg pelas folhas de diferentes espécies de plantas cultivadas em laboratório em solo contaminado por Hg, não detectaram emissão de Hg pelas folhas das plantas para o ar. Uma possível justificação para este facto foi de que diferentes espécies de plantas têm capacidade para emitir Hg para o ar pelas folhas ao passo que outras espécies não.

Os investigadores Lin *et al.* (2005) fizeram uma estimativa das quantidades de mercúrio emitidas pela vegetação nos Estados Unidos Continental, obtendo 31 ton ano⁻¹ e 140 ton ano⁻¹ em termos de limite inferior e limite superior, tendo a melhor estimativa sido de 44 ton ano⁻¹. Estas emissões naturais correspondem a quase metade das emissões antropogénicas para a atmosfera nos Estados Unidos.

6.2 Níveis de contaminação de plantas autóctones da área de estudo

Em trabalhos de investigação sobre os teores de mercúrio em plantas herbáceas dos campos marginais do Esteiro de Estarreja (Tavares, 1995), verificou-se que estes eram superiores aos referidos na bibliografia para plantas não contaminadas por Hg.

Segundo o trabalho desenvolvido à uma década por Pereira (1996) as concentrações de mercúrio para a parte aérea das plantas da família *Poaceae* estiveram compreendidos entre 0,1 e 85 µg.g⁻¹ enquanto que as concentrações para a parte subterrânea das plantas foram de 0,1 a 3,2 µg.g⁻¹. O referido trabalho concluiu que estas absorviam o metal através da raiz em função da sua concentração no solo, mas que a transferência para a parte aérea da planta parecia ser relativamente independente dos níveis de metal no solo. A atmosfera foi indicada como uma possível fonte alternativa de metal para a parte aérea da planta, especialmente no Verão.

Algumas das plantas presentes no Esteiro de Estarreja e Largo do Laranjo e que foram abrangidas neste estudo são:

Phragmites australis, *Juncus maritimus*, *Scirpus maritimus* e *Aster subulatus*.



Figura 6.2 – *Juncus maritimus*



Figura 6.3 – *Phragmites australis*



Figura 6.4 – *Aster subulatus*



Figura 6.5 – *Scirpus maritimus*

6.2.1 *Phragmites australis*

Esta espécie é muito usada em sistemas de tratamento de águas contaminadas com metais, sendo conhecida a capacidade desta planta em remover metais dos sedimentos e de concentrar uma grande porção nos tecidos das raízes e rizomas, são transferidas pequenas quantidades de metais para os tecidos superiores da planta (Weis *et al.*, 2003).

Windham *et al.* (2001) estudou esta espécie de planta e constatou que a acumulação de mercúrio é mais significativa nas raízes e nos rizomas. As maiores concentrações são obtidas no mês de Abril que é a altura do ano em que a planta começa a desenvolver a sua parte aérea (Figura 6.2).



Tabela 6.2 – Concentrações de Hg para os diferentes tecidos da *Phragmites australis*. Os valores entre parênteses são os desvios padrões (fonte: Windham *et al.*, 2001)

<i>Phragmites australis</i>	Mês	Folha	Caule	Raiz	Rizoma
[Hg] (mg kg ⁻¹)	Abril	0,02 (0,005)	0,04 (0,03)	0,59 (0,40)	0,19 (0,14)
	Junho	0,04 (0,005)	0,04 (0,005)	1,59 (0,18)	0,09 (0,02)
	Agosto	0,02 (0,001)	0,002 (0,001)	1,65 (0,34)	0,12 (0,04)
	Outubro	0,02 (0,002)	0,004 (0,001)	1,47 (0,24)	0,17 (0,04)

Segundo estudos de (Weis *et al.*, 2003) as folhas produzidas no início da época de crescimento (Abril/Maio) tinham maiores concentrações de Hg do que folhas produzidas posteriormente.

Em relação á excreção de Hg pelas folhas desta planta Weis *et al.* (2003) verificou que estas emitiam mais mercúrio no mês de Maio do que nos meses de Junho e Julho.

Estudos recentes sobre esta espécie realizados na zona do Largo do Laranjo e Esteiro de Estarreja no âmbito do projecto POCI/AMB/59311/2004 (Fitorremediação em áreas de sapal) sob a coordenação da Prof. Etelvina Figueira do Departamento de Biologia da Universidade de Aveiro, demonstram que as maiores concentrações de Hg encontram-se nas raízes, depois nos rizomas enquanto que as menores concentrações se encontram nas folhas. Verifica-se também que de Março para Junho as concentrações aumentam nas raízes e nos rizomas, mas que diminuem nas folhas.

As concentrações de Hg nos diferentes tecidos diminuem à medida que se passa do local mais contaminado (L4) para o local menos contaminado (L1).

Na tabela 6.3 encontram-se os resultados obtidos pelo referido estudo.

Tabela 6.3 – Concentrações de Hg para os diferentes tecidos da *Phragmites australis*. Os valores entre parênteses são os desvios padrões. L1 é o local menos contaminado e L4 o local mais contaminado, L2 e L3 são locais com níveis de contaminação intermédios.

<i>Phragmites australis</i>	Local	Data	Raiz	Rizoma	Folha
[Hg] (mg kg ⁻¹)	L4	Março 2006	4.067 (0.205)	0.782 (0.039)	0.196 (0.003)
	L1		0.274 (0.026)	0.056 (0.002)	0.020 (0.002)
	L2	Junho 2006	1.229 (0.067)	0.110 (0.002)	0.048 (0.002)
	L3		-	-	-
	L4		11.767 (0.001)	0.881 (0.204)	0.089 (0.004)

6.2.2 *Juncus maritimus*

Esta espécie foi estudada por Almeida *et al.* (2005) no que diz respeito à acumulação de metais nos diferentes tecidos da planta. Após um ano de estudos chegaram à conclusão



de que as concentrações de metais decresciam na seguinte ordem: raízes, folhas, rizomas, caules. As maiores concentrações de metais eram esperadas nas raízes uma vez que são a via dominante de retirada de metais dos sedimentos. As concentrações nos diferentes tecidos da planta permaneceram mais ou menos constantes ao longo dos meses de Verão e Inverno com a excepção da concentração nas raízes que apresentou valores ligeiramente superiores no Inverno.

Os mesmos autores noutro estudo chegaram à conclusão que esta espécie pode ser útil para a fitoestabilização de metais (Cd e Cu) em zonas estuarinas, uma vez que consegue acumular grandes quantidades destes dois elementos nas suas estruturas, evitando assim que fiquem disponíveis para outros organismos.

Esta espécie foi também estudada no âmbito do projecto POCI/AMB/59311/2004 que obteve os resultados que se encontram na tabela 6.4. Verifica-se que os resultados não sofrem grande variação do mês de Março para o mês de Junho sendo que as maiores concentrações de Hg são obtidas na zona das raízes seguidas dos rizomas e depois pelas folhas.

As concentrações de Hg nos diferentes tecidos diminuem à medida que se passa do local mais contaminado (L4) para o local menos contaminado (L1).

Tabela 6.4 – Concentrações de Hg para os diferentes tecidos da *Juncus maritimus*. Os valores entre parênteses são os desvios padrões. L1 é o local menos contaminado e L4 o local mais contaminado, L2 e L3 são locais com níveis de contaminação intermédios.

<i>Juncus maritimus</i>	Local	Data	Raiz	Rizoma	Folha
[Hg] (mg kg ⁻¹)	L1	Março 2006	0.234 (0.001)	0.064 (0.007)	0.017 (0.002)
	L2		2.894 (0.174)	0.125 (0.006)	0.032 (0.002)
	L3		5.603 (0.361)	1.271 (0.075)	0.036 (0.004)
	L4		6.496 (0.286)	2.349 (0.041)	0.124 (0.006)
	L1	Junho 2006	0.070 (0.031)	0.066 (0.009)	0.019 (0.001)
	L2		2.964 (0.468)	0.194 (0.006)	0.029 (0.001)
	L3		4.389 (0.042)	2.133 (0.197)	0.055 (0.003)
	L4		8.435 (0.525)	1.571 (0.123)	0.481 (0.004)

6.2.3 *Scirpus maritimus*

Esta espécie foi também estudada por Almeida *et al.* (2005) que chegou a conclusões semelhantes às da espécie *Juncus maritimus* quanto à distribuição de metais nos diferentes tecidos.

Esta espécie foi também estudada no âmbito do projecto POCI/AMB/59311/2004 que obteve os resultados que se encontram na Tabela 6.5. Verifica-se que de um modo geral



as concentrações de Hg nas diferentes partes da planta são mais elevadas no mês de Março do que no mês de Junho.

As concentrações de Hg nos diferentes tecidos diminuem à medida que se passa do local mais contaminado (L4) para o local menos contaminado (L1).

Tabela 6.5 – Concentrações de Hg para os diferentes tecidos da *Scirpus maritimus*. Os valores entre parênteses são os desvios padrões. L1 é o local menos contaminado e L4 o local mais contaminado, L2 e L3 são locais com níveis de contaminação intermédios.

<i>Scirpus maritimus</i>	Local	Data	Raiz	Rizoma	Folha
[Hg] (mg kg ⁻¹)	L1	Março 2006	1.052 (0.082)	0.434 (0.052)	0.041 (0.001)
	L2		2.541 (0.054)	2.409 (0.200)	0.088 (0.006)
	L3		8.457 (1.360)	1.839 (0.053)	0.197 (0.010)
	L1	Junho 2006	0.022 (0.001)	0.157 (0.006)	0.020 (0.001)
	L2		1.628 (0.017)	0.238 (0.019)	0.101 (0.008)
	L3		5.395 (0.489)	6.545 (0.009)	0.063 (0.001)

7. Trabalho experimental realizado

7.1 Câmaras de fluxo utilizadas neste estudo

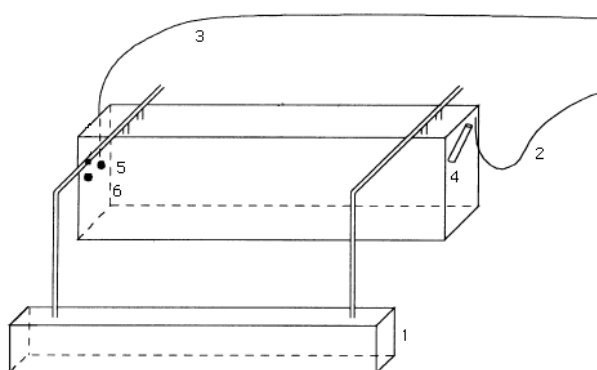
7.1.1 Câmara de fluxo dinâmica rígida aplicada à coluna de água

Foi construída uma câmara de fluxo (dimensões 60 x 20 x 22 cm) com um fundo amovível em vidro acrílico com 1 cm de espessura (Figuras 7.1m 7.2 e 7.3). A escolha do vidro acrílico foi feita com base no facto de apresentar uma menor densidade que o vidro, fácil de moldar, mais resistente e de acordo com a bibliografia apresenta um baixo valor dos brancos da câmara e apresenta elevada transparência à luz solar. Esta última característica permite uma boa penetração da radiação solar, sendo considerada a responsável pela formação de mercúrio gasoso foto-induzido na água (Ferrara & Mazzolai, 1998).

Dois tubos de PVC de 125 mm de diâmetro ligados à câmara asseguram a flutuação.

Considerando que a câmara se afunda na água 2 cm, as verdadeiras dimensões da câmara são 60 x 20 x 20 cm.

A câmara possui 3 orifícios, 1 para a entrada de ar a um caudal constante de 9 l/min, 1 orifício para amostrar o ar de saída da câmara a um caudal de cerca de 0,5 l/min, o ultimo orifício encontra-se aberto para evitar que a câmara fique sobre pressão permitindo também a colocação de sensores de temperatura.



Figuras 7.1 e 7.2 – Câmara de fluxo flutuante. 1 – Tubo de PVC para assegurar a flutuação (o segundo tubo não é amostrado na figura) 2 e 3 – Tubo de teflon 4 – orifício para a entrada de ar 5 e 6 – orifícios para a saída do ar da câmara.

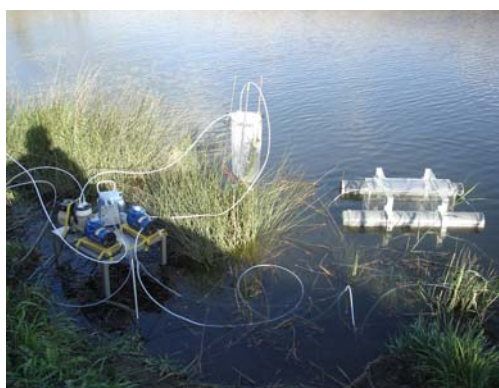


Figura 7.3 – Amostragem em campo de fluxos da coluna de água e planta

7.1.2 Câmara de fluxo dinâmica rígida aplicada ao sedimento

Para a avaliação dos fluxos de mercúrio do sedimento foi adaptada uma câmara de fluxo em vidro com o volume de ~9 litros e com um diâmetro de 22 cm (figuras 7.4 e 7.5).

A entrada e saída de ar foi feita na câmara através de uma rolha construída em teflon com 4 orifícios, um dos orifícios foi utilizado para bombear ar para o interior da câmara a um caudal de 6,0 – 10,0 l/min conforme as amostragens realizadas, outro dos orifícios foi utilizado para introduzir dois termopares, um para a leitura da temperatura do sedimento e outro para a leitura da temperatura do ar da câmara, outro orifício foi utilizado para introduzir um higrómetro de modo a obter-se o valor da humidade relativa dentro da câmara, o último orifício foi utilizado para remover o ar a amostrar a um caudal compreendido entre 0,3-0,6 l/min dependendo dos tubos utilizados.



Figuras 7.4 e 7.5 – Câmara de fluxo aplicada ao sedimento

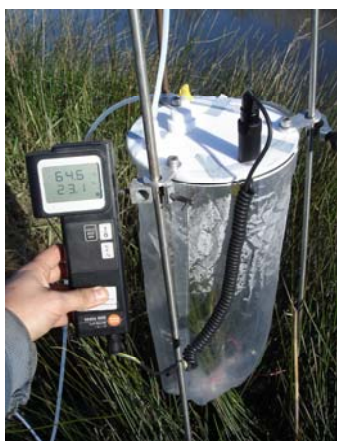


Figuras 7.6 e 7.7 – Câmara de fluxo aplicada ao sedimento

7.1.3 Câmara de fluxo dinâmica semi-rígida aplicada a plantas

Por último a câmara para medição das emissões pelas plantas consiste num “saco” em filme de *Teflon* (25 μm) de volume variável, ajustável à dimensão das plantas (Figuras 7.8, 7.9, 7.10 e 7.11). O *Teflon* é um material inerte, durável e com uma elevada transmissão da radiação fotossintética. Para além disso é flexível e pode adaptar-se à forma da vegetação. A entrada e saída de ar na câmara dá-se através de uma tampa rígida em *Teflon* com 4 orifícios. A utilização dos diferentes orifícios é semelhante à das outras câmaras.

Em todas as câmaras os tubos para condução do ar de entrada e de amostragem são também em *Teflon* (como o *Teflon* é um material inerte e muito pouco reactivo com o mercúrio não se realizaram branços da câmara). Os caudais de ar são medidos através de medidores de caudal mássico, marca Aalborg previamente calibrados.



Figuras 7.8, 7.9 e 7.10 – Câmaras de fluxos aplicadas a *Juncus maritimus*, *Scirpus maritimus* e *Phragmites australis* (da esquerda para a direita)



Figura 7.11 – Câmara de fluxo aplicada a *Aster subulatus*

7.2 Método manual de amostragem de MGT atmosférico

7.2.1 Analisador de mercúrio LECO

O analisador de mercúrio utilizado neste trabalho foi o LECO AMA (Advanced Mercury Analyser) 254 (Figura 7.12).



Figura 7.12 – Analisador LECO AMA 254 (fonte: www.leco.com)



O analisador é um espectrofotómetro pirolítico de absorção atómica desenhado para determinar o mercúrio total em vários sólidos e líquidos sem pré-tratamento da amostra.

O funcionamento do analisador pode ser separado em três fases: decomposição, colheita e detecção. A primeira etapa da análise é conhecida como fase de decomposição. Durante esta fase a armadilha de mercúrio é colocada num tubo de combustão, o tubo é aquecido à temperatura de 750 °C onde se vai dar a decomposição da amostra na forma gasosa. Os gases envolventes são então transportados (através de uma corrente de oxigénio) para o outro lado do tubo de combustão. Esta porção do tubo revestida com componentes catalíticos representa a área onde as impurezas (cinzas, halogéneos e minerais) são removidas dos gases envolventes.

A seguir à decomposição, o gás limpo é transportado para um amalgamador para a fase de colheita. O amalgamador consiste num pequeno tubo de vidro contendo cerâmica banhada a ouro-platina que recolhe todo o mercúrio dos vapores. O amalgamador é então aquecido a 900 °C libertando todo o mercúrio gasoso para o sistema de detecção.

O vapor de mercúrio libertado é então transportado para a fase final da análise, a fase da detecção. Durante esta fase todos os vapores passam através de duas secções de um aparato conhecido como “curveta”. A “curveta” é posicionada no percurso de um espectrómetro de absorção atómica; o espectrómetro usa uma lâmpada que emite luz num comprimento de onda de 253,7 nm. Este comprimento de onda é específico para o mercúrio elementar e será absorvido pelas partículas de mercúrio no vapor para detecção de um detector de UV.

As condições operatórias típicas são: tempo de secagem, 30 s; tempo de decomposição, 150 s; tempo de espera, 40 s. O tempo total da análise é de 5-6 min.

Os limites de detecção são de (0,01-500) ng de Hg. Para a determinação da quantidade de mercúrio, o software que acompanha o analisador possui duas curvas de calibração (0-40) ng e (40-500) ng.

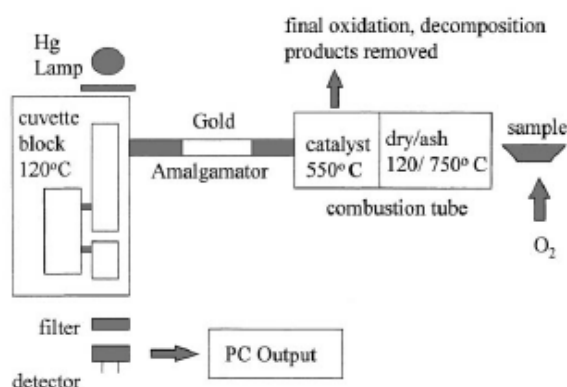


Figura 7.13 – Diagrama esquemático do analisador LECO AMA 254 (fonte: Costley 1999)



Vantagens do analisador LECO AMA 254:

- ✓ Não é necessário pré-tratamento da amostra
- ✓ A análise é efectuada directamente no tubo
- ✓ Tempo de análise de apenas 5-6 minutos
- ✓ O tubo após a análise fica limpo e pronto a realizar nova amostragem

Desvantagens do analisador LECO AMA 254:

- ✓ Não há possibilidade de fazer nova leitura da amostra. É um método destrutivo



Figura 7.14 – Colocação dos tubos no analisador

7.2.2 Tubos de amostragem (Gold Trap)

Para a amostragem de mercúrio gasoso total são grandemente utilizados colectores sólidos com Au – esferas, fio, gaze, lã – ou filme fino revestindo sólidos como areia do mar ou esferas de vidro.

Os tubos de amostragem utilizados são constituídos por um tubo de aço inox de comprimento aproximado de 15 cm e 3 mm de diâmetro interno que contém no seu interior areia do mar previamente tratada (45/60 mesh) revestida a ouro. O enchimento está fixo dentro do tubo por lã de quartzo colocada nas extremidades.

Para este trabalho já existiam 16 tubos de amostragem utilizados em trabalhos anteriores, no entanto, como eram em número reduzido foram construídos 33 novos tubos de amostragem.



7.2.3 Obtenção da areia revestida a ouro

Não foi necessário preparar areia nova para o enchimento dos novos tubos de amostragem pois já existia areia preparada anteriormente (Pio *et al.*, 1986).

A areia existente foi preparada segundo um método semelhante ao usado por Braman (1974): A areia do mar de 45/60 mesh é lavada com HCl concentrado, passada por água destilada e condicionada na mufla, a 1000 °C, durante uma noite.

Usaram-se cerca de 0,25 g de folha de ouro para revestir 20 g de areia. A folha de ouro foi dissolvida em 5 ml de água régia (mistura de ácido clorídrico e ácido nítrico numa proporção de 3 para 1 por volume de HCl para HNO₃, a água régia que significa água real, é um oxidante muito poderoso e suficientemente forte para dissolver todos os metais, inclusive o ouro e a platina), colocando-se a solução em banho-maria, a evaporar até quase escura. Ao fim desta fase são adicionados 5 ml de HCl concentrado (o HCl remove nitratos e converte todo o Au dissolvido em cloreto aurico) continua em banho-maria 10 – 15 minutos. Após este período adicionam-se 5 – 10 ml de água bidestilada e mistura-se esta solução com 20 g de areia tratada. A mistura é evaporada até secar em banho de água a 90 – 100 °C, mexendo sempre e, seguidamente, introduzida num tubo de sílica (cerca de 2 a 3 g de cada vez).

A redução do Au a Au metálico na superfície da areia é feita aquecendo o tubo a 600 – 650 °C durante 15 minutos, sobre uma corrente de azoto (cerca de 200 ml min⁻¹) através do tubo.

7.2.4 Capacidade de colecta da areia revestida e dos tubos de amostragem

A determinação da capacidade de colecta da areia revestida foi efectuada fazendo passar quantidades conhecidas de Hg através de um tubo preparado com uma quantidade conhecida de areia revestida e ligado ao espectrofotómetro de absorção atómica até se atingir a saturação, altura em que se começa a detectar a passagem de Hg.

Deste modo obteve-se uma capacidade de 15 ug de Hg por grama de areia revestida.

Como cada tubo de amostragem contém aproximadamente 0,328 g de areia revestida, a capacidade de colecta de cada tubo é de aproximadamente 4920 ng de Hg.



7.2.5 Funcionamento dos tubos

O ar a amostrar atravessa o tubo com enchimento de areia revestida a ouro. O Hg^0 presente no ar é adsorvido pelo enchimento formando uma amálgama, deste modo o mercúrio fica retido na armadilha. O mercúrio capturado envolve vapor de mercúrio gasoso e mercúrio total particulado.

A Figura 7.15 apresenta o modo de funcionamento de um tubo de amostragem.

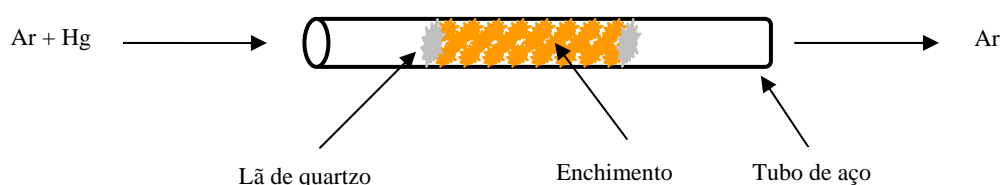


Figura 7.15 – Diagrama esquemático de um tubo de amostragem

O caudal de amostragem recomendado na literatura é de $0,1 - 0,5 \text{ l.min}^{-1}$ até à obtenção de um volume de amostragem máximo de $100 - 1000$ litros (Nilu, 2001).

Após a amostragem o mercúrio é termicamente desabsorvido e analisado por espectrofotometria de absorção atómica com o auxílio do analisador de mercúrio LECO AMA 254.

7.2.6 Limpeza e armazenagem dos tubos de amostragem

Antes de serem utilizados nas amostragens todos os tubos devem ser limpos; o processo de limpeza consiste na colocação dos tubos no analisador de mercúrio LECO AMA 254 onde é feita a limpeza, através da aplicação da primeira etapa de operação do analisador LECO.

Verificou-se que para quantidades de Hg superiores a aproximadamente 100 ng ainda ficavam restos de Hg nos tubos de amostragem, deste modo deve-se fazer uma segunda ou terceira análise dos tubos de modo a garantir que estes ficam efectivamente livres de Hg.

Antes e depois das amostragens os tubos de amostragem são guardados em tubos de vidro de boro sílica com tampa de rosca previamente lavados.

A lavagem dos tubos de vidro e de todo o material que entra em contacto com mercúrio é feita do seguinte modo: recomenda-se que a lavagem do material comece com uma passagem prévia por água corrente, seguida da imersão numa solução de detergente a



10% durante um período de 24 horas. Seguidamente o material deve ser passado novamente por água destilada e novamente imerso desta vez numa solução de ácido nítrico (HNO_3 25% (v/v)) durante um período de 24 horas (Ramalhosa, 2002). Finalmente o material deve ser passado por água destilada, sendo posto a secar em estufa. Para evitar posterior contaminação por poeiras, o material seco deve ser devidamente armazenado em sacos de polietileno fechados (Pereira, 1996; Ramalhosa, 2002) ou guardados num excicador.

7.2.7 Pré-tratamento dos tubos de amostragem antes da análise

Antes de se efectuar a análise dos tubos de amostragem no LECO é recomendado efectuar uma fase de secagem dos tubos. Pequenas quantidades de vapor de água podem ter condensado na superfície da areia revestida a ouro e podem interferir no processo de análise. Os tubos de amostragem devem ser aquecidos a 40-50 °C durante 5-10 minutos enquanto são atravessados por uma corrente de N_2 seco a um caudal de ~50 ml/minuto (OSPAR 1997).

Tendo em conta que durante a amostragem foram colocados antes dos tubos de amostragem tubos excicantes contendo carbonato de potássio (K_2CO_3) de modo a remover a maior quantidade do vapor de água, optou-se por fazer uma purga dos tubos de amostragem apenas com a corrente de N_2 a um caudal de ~50 ml/minuto durante 15 minutos.

O K_2CO_3 é um composto que não tem efeitos óbvios sobre a especiação do mercúrio (Pranda *et al.*, 2005).

7.2.8 Controle de qualidade analítico

7.2.8.1 Branco da câmara

Para determinar até que ponto é que o vidro acrílico reage com o mercúrio realizaram-se vários brancos da câmara.

De modo a determinar o branco da câmara em primeiro lugar procedeu-se à lavagem da câmara (lavagem com detergente, água destilada, solução de HNO_3 a 25% e novamente com água destilada), depois de seca a câmara foi fechada colocando o fundo amovível. A câmara foi então exposta ao ar e procedeu-se então à determinação das concentrações de Hg no ar ambiente e do ar que sai da câmara (Tabela 7.1).

**Tabela 7.1** – Resultados obtidos para as medições de fluxos de brancos da câmara

Local de Amostragem	Data	Período de amostragem	[Hg] ar (ng/m ³)	[Hg] câmara (ng/m ³)	Fluxo Hg (ng m ⁻² h ⁻¹)
Terraço do DAO	21-03-2007	16:05 - 19:05	31,3	34,7	10,3
		19:07 - 22:07	17,6	20,1	7,6
		22:10 - 1:10	11,8	14,5	8,2

Deve-se ter em conta que estes valores de brancos são obtidos com o fundo colocado o que aumenta a área com que o mercúrio pode reagir. Como em campo não se utiliza o fundo amovível o valor do branco deverá ser inferior ao branco medido em laboratório.

Os valores obtidos para os brancos da câmara quando comparados com os valores de fluxos obtidos em campo resultantes das amostragens com a coluna de água são muito inferiores, deste modo não foram tidos em consideração.

Alguns dos resultados obtidos para o branco da câmara por Ferrara & Mazzolai (1998) foram de $0,78 \pm 0,28$ para uma concentração de Hg no ar de $4,44 \pm 0,06$. Estes autores verificaram que o valor do branco da câmara aumentava com o aumento das concentrações de Hg no ar devido às interações entre a superfície das paredes da câmara e o Hg existente no ar.

7.2.8.2 Calibração do sistema de amostragem

O método utilizado para a calibração dos tubos de amostragem foi semelhante ao utilizado por Dumarey *et al.* (1985). Este método consiste na injeção de volumes conhecidos de Hg⁰ nos tubos de amostragem que são analisados pela técnica descrita atrás onde posteriormente se traça uma recta de calibração. O equipamento usado na calibração é demonstrado nas figuras 8.8 e 8.9 e foi construído na Universidade de Aveiro propositadamente para este trabalho. O ar saturado com mercúrio é fornecido por um frasco fechado com o volume de 350 ml, que contém 40 – 50 ml de mercúrio líquido. A pressão interna no frasco é mantida através de um braço lateral que se encontra aberto para o ar através de um capilar. A conexão é feita abaixo do nível de mercúrio para evitar diluição. O ar saturado com mercúrio é removido através de uma seringa própria para gases (gastight Hamilton 101 e 105).

Sempre que um volume de mercúrio é retirado do frasco a temperatura é registada de modo a calcular a quantidade de mercúrio que existe na seringa.

As Figuras 7.16 e 7.17 demonstram o sistema de calibração.

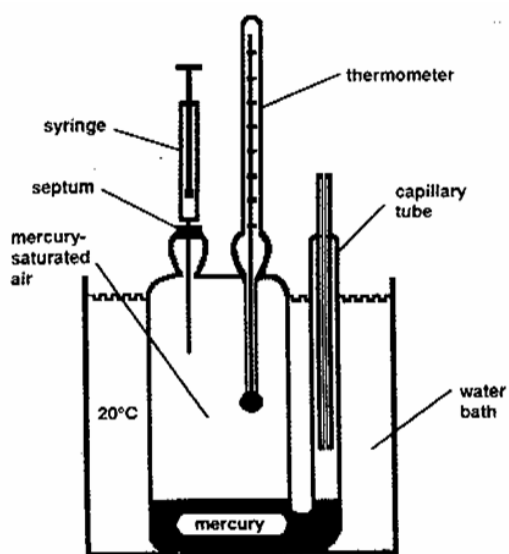


Figura 7.16 – Sistema de calibração (fonte: Dumarey *et al*, 1985) Figura 7.17 – Sistema de calibração

A quantidade de vapor de mercúrio por volume de ar no ponto de saturação é calculada pela lei dos gases ideais. Por exemplo, 1 ml de ar a 20 °C e a 101,325 kPa contém $65,66 \times 10^{-12}$ mol de mercúrio, correspondendo a 13,17 ng.

$$V = 1\text{ml} = 0,001\text{l}$$

$$T = 20^\circ\text{C} = 293,16\text{k}$$

$$P_{\text{atm}} = 101,325\text{kPa} = 1,01325 \times 10^5\text{Pa}$$

$$P_{\text{vaporHg}} = 1,6 \times 10^{-6}\text{atm} @ 20^\circ\text{C}$$

$$Mr(\text{Hg}) = 200,59\text{g/mol} = 200,59 \times 10^{-9}\text{ng/mol}$$

$$R = 0,08206(\text{l.atm})/(\text{mol.k})$$

$$PV = nRT \quad (\text{equação 8})$$

$$1,6 \times 10^{-6} \times 0,001 = n \times 0,08206 \times 293,16$$

$$n = 65,66 \times 10^{-12}\text{mol}$$

$$n = \frac{m}{M} \quad (\text{equação 9})$$

$$65,66 \times 10^{-12} = \frac{m}{200,59 \times 10^9}$$

$$m = 13,17\text{ng Hg}$$



Na tabela 7.2 são apresentadas as concentrações de mercúrio para diferentes temperaturas do banho.

Tabela 7.2 – Concentração do gás de calibração em função da temperatura

Temperatura (°C)	ng Hg/ml	Temperatura (°C)	ng Hg/ml	Temperatura (°C)	ng Hg/ml	Temperatura (°C)	ng Hg/ml
17,0	10,22	20,5	13,72	22,2	15,79	23,9	18,14
18,0	11,12	20,6	13,83	22,3	15,92	24,0	18,29
19,0	12,10	20,7	13,95	22,4	16,05	24,1	18,44
19,1	12,20	20,8	14,06	22,5	16,18	24,2	18,59
19,2	12,31	20,9	14,18	22,6	16,31	24,3	18,74
19,3	12,41	21,0	14,30	22,7	16,45	24,4	18,89
19,4	12,52	21,1	14,42	22,8	16,58	24,5	19,04
19,5	12,62	21,2	14,54	22,9	16,72	24,6	19,20
19,6	12,73	21,3	14,66	23,0	16,86	24,7	19,35
19,7	12,83	21,4	14,78	23,1	17,00	24,8	19,51
19,8	12,94	21,5	14,90	23,2	17,13	24,9	19,67
19,9	13,05	21,6	15,03	23,3	17,28	25,0	19,83
20,0	13,16	21,7	15,15	23,4	17,42	26,0	21,49
20,1	13,27	21,8	15,28	23,5	17,56	27,0	23,27
20,2	13,38	21,9	15,40	23,6	17,70		
20,3	13,49	22,0	15,53	23,7	17,85		
20,4	13,60	22,1	15,66	23,8	17,99		

Dumarey verificou que a reprodutibilidade de 5 réplicas de injeções era melhor que 1% acima de 1 ng. Volumes no limite da seringa resultaram numa fraca precisão.

O autor verificou também que a uma temperatura ambiente de 19 °C, variando a temperatura do banho de 15 °C a 25 °C os valores teóricos e os medidos abaixo da temperatura ambiente eram idênticos, enquanto que os valores teóricos e os medidos eram diferentes quando a temperatura do banho era superior à temperatura ambiente. Isto é explicado pela condensação do mercúrio nas paredes internas da seringa. Assim sendo, a temperatura do banho deve ser sempre mantida preferencialmente abaixo da temperatura ambiente. Dada a inexistência de um banho de arrefecimento e dado que a temperatura é um factor preponderante sobre a pressão de vapor do Hg colocou-se o sistema de calibração em banho de água à temperatura ambiente, deste modo a temperatura do Hg varia mais lentamente.

A seringa foi preconditionada ao puxar o volume máximo de ar saturado com a agulha dentro do frasco e deixada a repousar durante 10 minutos.

As injeções nos tubos de amostragem foram feitas do menor volume para o maior volume sucessivamente.

O re-estabelecimento do equilíbrio entre o mercúrio líquido e gasoso depende da limpeza da superfície da camada de mercúrio líquido. Após algum tempo o mercúrio à superfície



começa a ficar oxidado pelo oxigénio atmosférico. A camada superficial deve ser removida e purificada por destilação.

Deve-se ter cuidado quando são retirados grandes volumes de ar saturado do frasco. Acima de 5 ml deve-se esperar alguns minutos até que a saturação ocorra novamente. Após várias injeções, o frasco deve ser aberto para aliviar o vácuo parcial. O ar do frasco deve ser retirado lentamente. Posteriormente a injeção no tubo de amostragem deve ser feita o mais rapidamente possível para evitar perdas pela difusão do mercúrio através da ponta da agulha.

Na Tabela 7.3 e na Figura 7.18 são apresentados os resultados de uma calibração para um tubo de amostragem.

Tabela 7.3 – Calibração para um tubo de amostragem de MGT

Tubo 24	
Hg (ng) injectado	Hg (ng) Leco
5,0950	6,3721
10,0226	11,3647
14,3180	15,3269
25,7724	25,9569
35,7950	34,3223

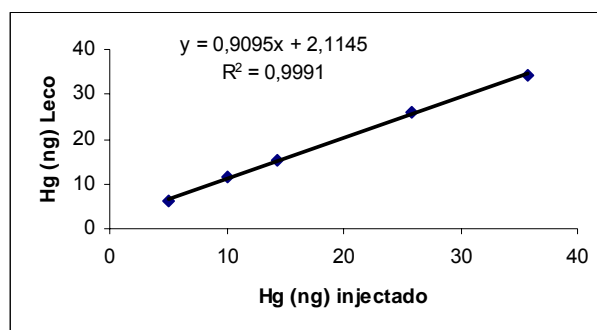


Figura 7.18 – Recta de calibração para um tubo de amostragem de MGT

7.2.8.3 Remoção do vapor de água

Um dos problemas que podem ser encontrados na amostragem de MGT, principalmente quando se utilizam câmaras de fluxo para medir os fluxos de Hg nas interfaces água/atmosfera, solo/atmosfera e planta/atmosfera é a forte condensação do vapor de água dentro da câmara e nos tubos de amostragem de MGT. O vapor de água envolve a areia revestida a ouro dos tubos de amostragem impedindo que estes consigam amalgamar o mercúrio. Para além disso, se houver água dentro dos tubos de



amostragem aquando a análise o analisador não é capaz de quantificar a massa de mercúrio presente nos tubos exibindo erro de análise.

Noutros trabalhos (Magarelli & Fostier, 2005) em que se usam tubos de amostragem com enchimento de ouro para a amostragem de MGT geralmente usa-se cal sodada (mistura de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ com pequenas quantidades de NaOH e KOH) para remover a humidade.

Neste trabalho optou-se por utilizar carbonato de potássio (K_2CO_3) para a remoção do vapor de água pois é um composto excicante com uma grande capacidade de absorção de água.

De modo a avaliar até que ponto é que os tubos com K_2CO_3 absorviam ou não o mercúrio prepararam-se tubos com quantidades conhecidas de Hg, num dos tubos injectou-se o mercúrio directamente num tubo de amostragem e noutro injectou-se o mercúrio num tubo com K_2CO_3 ligado a um tubo de amostragem (Figura 7.19).

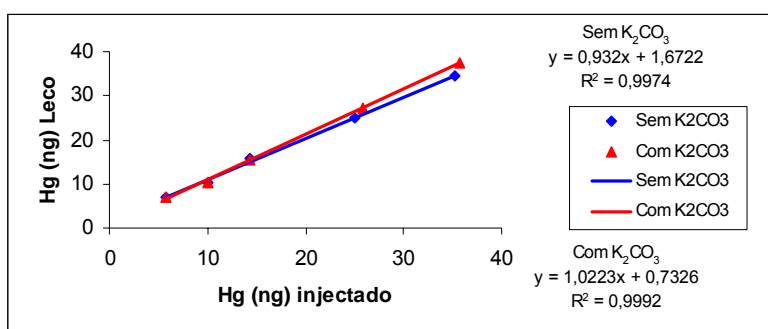


Figura 7.19 – Comparação das rectas feitas com e sem tubo de K_2CO_3 ligado a um tubo de amostragem

Os testes em duplicado mostram que não há diferenças significativas. Conclui-se deste modo que os tubos de K_2CO_3 não removem mercúrio. Assim sendo, não há problema em utilizar o carbonato de potássio para remover o vapor de água durante as amostragens de MGT.

7.2.8.4 Limites de quantificação

O limite de quantificação de um tubo de amostragem é definido como 3 vezes o desvio padrão do tubo branco desde que este seja subtraído ao tubo usado na amostragem. Este limite de detecção, expresso em unidades de ng de Hg, pode ser traduzido numa concentração de ar usando o volume de ar amostrado nesta aplicação. O limite de detecção pode também ser baseado no facto da quantidade de Hg existente no tubo branco não exceda 10% do Hg existente no tubo utilizado na amostragem. O valor



absoluto dependerá do tempo de amostragem e do caudal utilizado. Como orientação pode-se usar o seguinte exemplo: num ar contendo 2 ng Hg/m^3 uma amostra colhida durante seis horas a um caudal constante de $0,5 \text{ l/min}$ contém $0,36 \text{ ng}$. Neste caso, a quantidade de Hg existente no tubo branco não deve exceder 10% de $0,36$, isto é, $0,036 \text{ ng}$ de Hg. Se o branco for maior do que este valor, então o limite de quantificação excede as 2 ng/m^3 nas condições utilizadas, é então necessário amostrar um maior volume de ar.

8. Resultados experimentais e discussão

8.1 Fluxos de MGT do sedimento do Esteiro

Na Tabela 8.1 apresentam-se os fluxos de MGT medidos nos dois locais de amostragem do Esteiro de Estarreja e do Largo do Laranjo usados neste estudo. Os locais A1 e A2 estão assinalados no mapa na página 4 distando entre si, cerca de 1500 m . O local A1 é o local que apresenta as maiores concentrações de Hg nos sedimentos seguido do local A2 e do Largo do Laranjo.

Tabela 8.1 – Fluxo de MGT do sedimento para dois locais diferentes do Esteiro. A1 é um ponto de amostragem mais próximo da descarga do efluente industrial e A2 é um ponto de amostragem mais afastado da descarga do efluente

Local de amostragem	Data de amostragem	Período de amostragem	T sedimento (°C)	[Hg] sedimento ($\mu\text{g g}^{-1}$)	[Hg] ar (ng/m^3)	Fluxo MGT ($\text{ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$)	Observações
Esteiro de Estarreja (A2)	05-05-2006	15:00 - 17:05	28,0	-	84,5	2201	Céu limpo
		14:21 - 15:21	30,0		954,9	4731	
	18-05-2006	15:30 - 16:30	29,1	53	1348,6	3200	Céu limpo
		16:35 - 17:35	25,0		1481,9	440	
	27-07-2006	11:27 - 11:57	26,1	-	25,2	1826	Céu limpo
		13:50 - 14:50	28,7		53,7	3207	
		14:54 - 15:54	29,8		96,6	2058	
	13-10-2006	16:03 - 17:03	29,9	-	64,0	3187	Céu limpo
		17:05 - 18:05	27,0		182,7	1264	
		18:10 - 19:00	22,0		83,4	-2197	
Esteiro de Estarreja (A1)	16-05-2007	10:50 - 11:50	26,6		228,9	14588	
		11:56 - 12:56	28,2	69,7	270,7	16103	Céu limpo
		13:00 - 14:00	29,2		354,8	20676	
	06-06-2007	10:50 - 11:50	26,6		356,1	15544	
		11:53 - 12:53	28,2	69,7	267,8	17918	Céu limpo
		12:55 - 13:55	29,6		352,3	18884	
Largo do Laranjo	08-06-2007	13:59 - 15:00	28,2		510,1	17716	
		11:10 - 13:10	26,6		752,7	1264	
		13:15 - 15:15	25,6	1,8	799,8	977	Céu limpo
		15:17 - 17:17	27,0		818,3	1771	



Ao analisar a tabela verifica-se que os fluxos obtidos para o local A1 são muito superiores aos fluxos obtidos para o local A2 e para o Largo do Laranjo. Estes resultados estão de acordo com o princípio de que à medida que se vai afastando do ponto de descarga do efluente as concentrações de Hg nos sedimentos vão diminuindo, ou seja, no local A1 as concentrações de Hg nos sedimentos são superiores às concentrações do local A2 e para o Largo do Laranjo, reflectindo-se este facto nos fluxos.

Os fluxos obtidos para o Largo do Laranjo foram os mais baixos, no entanto, ainda são relativamente elevados tendo em conta as baixas concentrações de Hg no sedimentos quando comparadas com as concentrações existentes nos sedimentos dos outros locais de amostragem.

Para o dia 13 de Outubro de 2006 verifica-se que na última amostragem obteve-se um valor de fluxo negativo, indicando que a quantidade de MGT que está a sair da câmara é inferior à quantidade que entra, ou seja, está a ocorrer deposição de MGT sob o sedimento e não emissão para o ar como estivera a acontecer nas amostragens anteriores.

Tal como referido na bibliografia, em situações de ausência ou fraca radiação solar, temperaturas do solo e ar mais baixas ocorre deposição de MGT e o fluxo é então negativo.

Comparando os fluxos obtidos com fluxos referidos na literatura para solos não contaminados ($20 - 55 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (Carpi & Lindberg 1996)), constata-se que são bastante elevados, reflectindo a contaminação por Hg no Esteiro. Wang *et al.* (2005) para um solo contaminado, refere valores de fluxo da mesma ordem (-1503 a $10544 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) dos registados neste estudo para o local A2. No local A1 os fluxos obtidos são superiores a qualquer valor de fluxo referido em estudos anteriores sobre zonas contaminadas com Hg. No entanto os estudos da bibliografia não são realizados em zonas de sapal (zonas húmidas).

Nas Figuras 8.1 e 8.2 são apresentadas a variação dos fluxos de MGT em função da temperatura do sedimento para os locais A2 e A1.

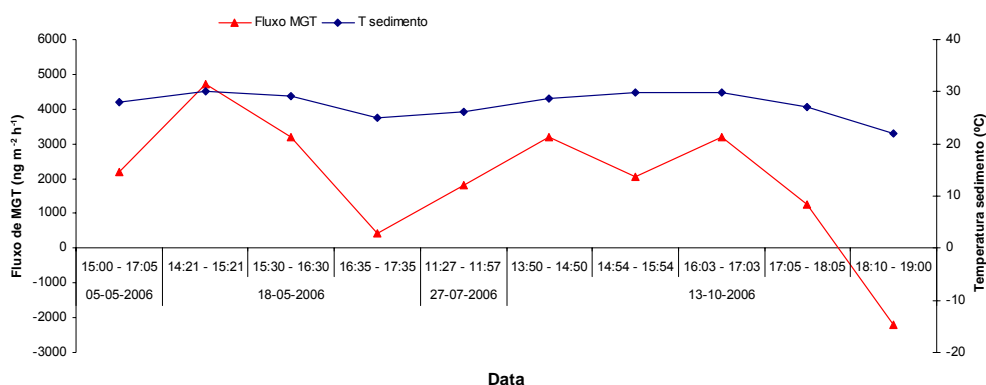


Figura 8.1 – Variação do fluxo de MGT em função da temperatura do sedimento para o local A2

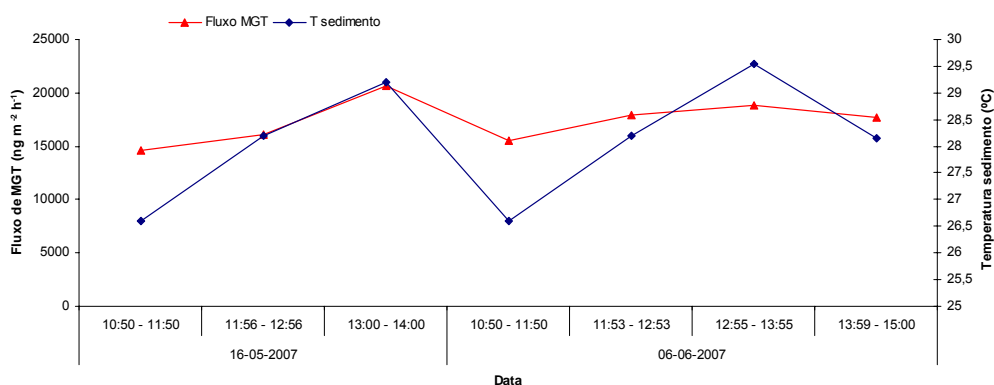


Figura 8.2 – Variação do fluxo de MGT em função da temperatura do sedimento para o local A1

A variação do fluxo de MGT apresenta uma boa correlação com a temperatura do sedimento (Figuras 8.3 e 8.4), sendo que esta relação está também dependente da intensidade da radiação solar que atinge o sedimento, como é referido na literatura.

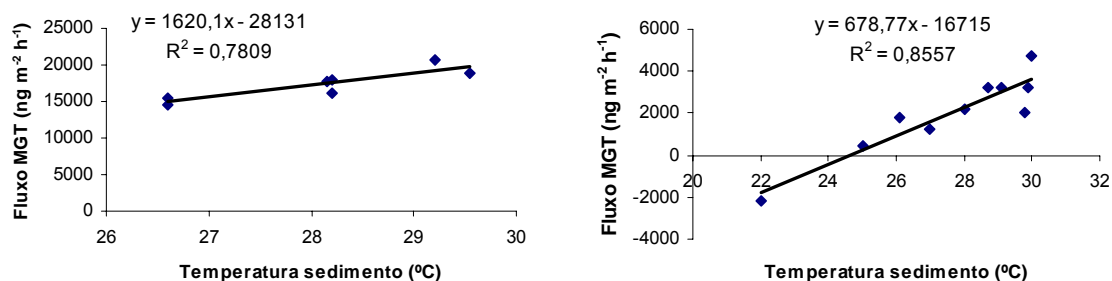


Figura 8.3 – Correlação entre o fluxo de MGT e a temperatura do sedimento para o local A1 e A2 respectivamente

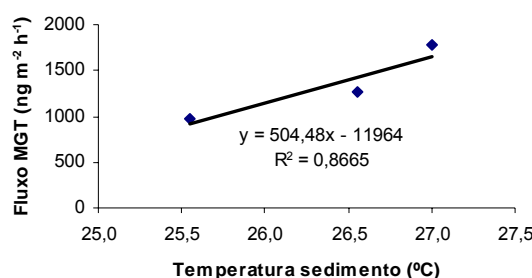


Figura 8.4 – Correlação entre o fluxo de MGT e a temperatura do sedimento para o Largo do Laranjo

Tanto para os locais A2, A1 e Largo do Laranjo obtiveram-se boas correlações para o fluxo de MGT em função da temperatura do sedimento (0,8577 para n=10, 0,7809 para n=7 e 0,8665 para n=3). Neste trabalho não foi possível medir a intensidade da radiação solar pois não havia à data nenhum dispositivo operacional para o efeito.

8.2 Fluxos de MGT da coluna de água do Esteiro

Na Tabela 8.2 apresentam-se os fluxos de MGT obtidos para a coluna de água medidos no Esteiro de Estarreja.

Tabela 8.2 – Fluxo de MGT da coluna de água

Local de amostragem	Data de amostragem	Período de amostragem	[Hg] ar (ng/m ³)	Fluxo MGT (ng m ⁻² h ⁻¹)	Maré	Observações
Esteiro de Estarreja	10-11-2006	13:35 - 14:35	38,8	960,0	A encher	
		14:46 - 15:46	50,0	412,0	A encher	Céu limpo
		16:47 - 17:37	64,5	-289,7	A encher	
	14-03-2007	10:45 - 12:20	53,6	467,5	Cheia	Céu limpo
		11:57 - 13:57	52,0	176,4	Virar da maré	
		14:06 - 16:06	46,0	50,1	A encher	Céu nublado
	20-03-2007	16:18 - 17:00	85,3	168,3	A encher	
		11:00 - 12:30	147,7	109,7	A encher	Céu limpo
		11:50 - 13:50	88,9	126,0	A encher	
	27-04-2007	13:58 - 15:58	178,3	-786,0	A vaziar	Céu nublado
		16:03 - 18:03	94,8	-1,1	A vaziar	
		12:00 - 14:00	239,3	508,9	A encher	
	07-05-2007	14:08 - 16:00	353,9	1267,3	A vaziar	Céu limpo
		16:10 - 18:10	223,4	2367,7	A vaziar	

Os fluxos obtidos para a coluna de água do Esteiro de Estarreja apresentam valores elevados especialmente se comparados com outros estudos da bibliografia para zonas não contaminadas (Zhang & Lindberg, 1999; Vette, 1998; Lindberg *et al.*, 1995), no entanto são da mesma ordem de grandeza dos valores obtidos por Wang *et al.*, 2006 (618,6±339 ng m⁻² h⁻¹).



Das medições efectuadas obtiveram-se fluxos negativos em condições de fraca luminosidade.

Os fluxos obtidos para o dia 20 de Março de 2007 em condições de céu nublado são de modo geral inferiores aos fluxos obtidos para os dias de sol. No dia 27 de Abril de 2007, um dia de céu nublado, verifica-se que quando as concentrações de MGT no ar aumentam, o fluxo passou a ser negativo.

Segundo Ramalhosa (2002), as maiores concentrações de mercúrio dissolvido são obtidas em situação de baixa-mar, e à medida que a maré vai enchendo vai ocorrendo um efeito de diluição que se traduz na diminuição das concentrações de Hg na coluna de água. Este efeito parece reflectir-se posteriormente nos fluxos, pois ao analisar a Figura 8.5 verifica-se que à medida que a maré vai enchendo o fluxo vai diminuindo, no entanto também é importante ter em conta que as concentrações de MGT no ar foram aumentando e que a intensidade da radiação solar foi diminuindo. Estes três factores em conjunto podem influenciar o comportamento do fluxo.

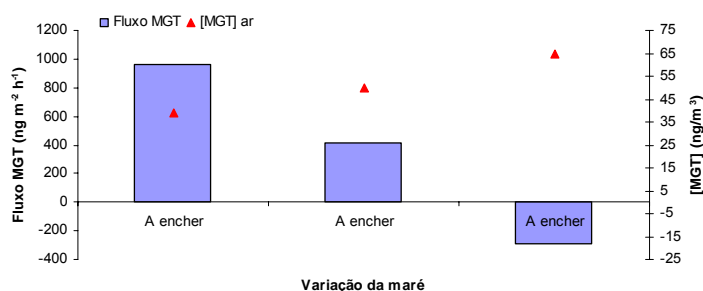


Figura 8.5 – Variação do fluxo da coluna de água em função da variação da maré e da concentração de MGT no ar ao longo do dia 10 de Novembro de 2006

Na Figura 8.6 verifica-se que à medida que a maré vai vazando o fluxo vai aumentando com o aumento da concentração de mercúrio dissolvido na água, no entanto na última amostragem a concentração de MGT no ar diminuiu o que pode favorecer o aumento do fluxo.

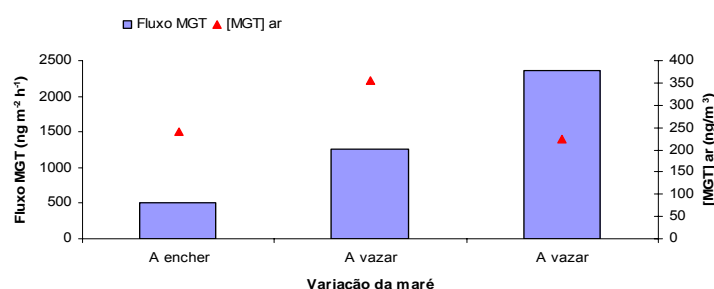


Figura 8.6 – Variação do fluxo da coluna de água em função da variação da maré e da concentração de MGT no ar ao longo do dia 7 de Maio de 2007

Nas amostragens em que o fluxo de MGT não varia significativamente em função dos ciclos de maré poderá ser devido à fraca radiação solar incidente observada neste período.

Da bibliografia sabe-se que o mais factor importante que influencia os fluxos da coluna de água é a radiação solar, o que é também registado neste estudo. Os maiores fluxos foram obtidos para dias de céu limpo. Nas amostragens que foram efectuadas em dias de céu nublado ou em condições de fraca radiação solar os fluxos foram de um modo geral inferiores ou mesmo negativos.

Uma justificação para os elevados fluxos da coluna de água obtidos neste trabalho poderá ser também devido à contribuição de matéria particulada que é arrastada do fundo do Esteiro pelos movimentos dos ciclos de maré. O mercúrio contido na matéria particulada ao aproximar-se da superfície pode ser volatilizado para a atmosfera.

Os fluxos obtidos durante os meses de Inverno foram de um modo geral inferiores aos fluxos obtidos durante a Primavera/Verão.

8.3 Fluxos de MGT de plantas autóctones do Esteiro

8.3.1 *Juncus maritimus*

Na Tabela 8.3 encontraram-se os resultados obtidos em termos de taxas de emissão para a espécie *Juncus maritimus*.

A nível de ciclo de vida esta espécie apresenta parte aérea desenvolvida durante o ano inteiro, deste modo foram realizadas medições em diferentes períodos do ano.

Em termos de emissões esta espécie apresenta taxas relativamente pequenas, sendo que a maior emissão foi de $4,1 \text{ ng g}_{\text{dw}}^{-1} \text{ h}^{-1}$. O maior valor de remoção foi de $-5,9 \text{ ng g}_{\text{dw}}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Para o dia 2 de Janeiro de 2007 foram realizadas amostragens contínuas entre as 11:55 e as 19:30, verifica-se que no período das 14:00 – 16:00 h que correspondeu às



mais elevadas concentrações de MGT no ar ($206,9 \text{ ng/m}^3$) a taxa de emissão é negativa, após o pôr do sol (18:05 – 19:30) com concentrações de MGT no ar baixas ($7,3 \text{ ng/m}^3$) a emissão foi positiva apesar da ausência de radiação solar.

De um modo geral as taxas de emissão medidas durante o dia com céu limpo e concentrações de MGT no ar não muito elevadas são positivas enquanto que as emissões medidas durante o dia em condições de céu nublado são positivas e negativas sendo que as taxas de remoção verificam-se para situações em que a concentração de MGT no ar é mais elevada quando comparadas com as situações em que se tem emissão.

As taxas de emissão/ remoção de MGT não apresentaram variações significativas ao longo dos meses de Inverno. No entanto as amostragens realizadas para o mês de Junho apresentaram os maiores valores de emissão.

Comparando as emissões obtidas no mês de Junho para o Esteiro e Largo do Laranjo verifica-se que as emissões medidas no Esteiro são superiores possivelmente em resultado das maiores concentrações de Hg nos sedimentos e temperatura mais elevada.

As maiores taxas de remoção de MGT foram verificadas para o Largo do Laranjo quando se registaram as mais elevadas concentrações de MGT.

Segundo os estudos realizados ao abrigo do projecto POCI/AMB/59311/2004 verificou-se que esta espécie apresentava níveis de mercúrio relativamente pequenos nas folhas quando comparados com outras partes da planta. Sendo as folhas os órgãos de excelência para a realização de trocas gasosas; as emissões de MGT obtidas neste estudo parecem estar em concordância com os baixos níveis de Hg medidos nos tecidos foliares, indicando que esta espécie emite pequenas quantidades de MGT para o ar.

Como esta espécie apresenta taxas de remoção de MGT, é possível que parte ou a totalidade das concentrações de mercúrio presentes nas folhas sejam devidas à remoção do MGT do ar para o interior das folhas e não necessariamente por translocar mercúrio das raízes e dos rizomas para a parte aérea.

Não se encontraram correlações significativas entre a temperatura do ar dentro da câmara e a taxa de emissão/remoção.


Tabela 8.3 – Taxa de emissão de MGT da espécie *Juncus maritimus*

Local de amostragem	Data de amostragem	Período de amostragem	T ar câmara (°C)	[Hg] sedimento (ug g ⁻¹)	[Hg] ar (ng/m ³)	Taxa emissão (ng g _{dw} ⁻¹ h ⁻¹)	Observações
Laboratório	24-05-2006	10:30 - 12:30	22,9	-	126,5	1,6	Céu limpo
		12:30 - 13:50	22,8		129,6	0,6	
Esteiro de Estarreja	26-01-2007	11:26 - 13:26	18,2	12,7	45,6	1,1	Céu limpo
		13:30 - 15:30	24,9		29,6	1,6	
	29-01-2007	11:10 - 13:10	21,9	53,5	41,1	-0,3	Céu nublado
		13:12 - 15:12	14,0		33,3	0,9	
		15:20 - 17:20	14,7		42,6	-0,3	
	02-02-2007	11:55 - 13:55	21,4	53,5	143,5	1,9	Céu limpo
		14:00 - 16:00	21,3		206,9	-4,6	
		16:03 - 18:03	13,6		20,4	0,0	
		18:05 - 19:30	7,5		7,3	1,0	
	14-03-2007	10:45 - 12:20	28,1	53,5	53,5	0,4	Céu limpo
	20-03-2007	11:57 - 13:57	20,0	53,5	52,0	0,9	Céu nublado
		14:06 - 16:06	19,4		45,9	0,2	
		16:18 - 17:00	16,6		85,3	-1,0	
	27-04-2007	11:50 - 13:50	25,3	60,9	89,0	1,6	Céu nublado
		13:58 - 15:58	25,8		178,5	-0,9	
	04-06-2007	16:03 - 18:03	22,5	60,9	94,9	-0,4	Céu limpo
		11:13 - 13:13	31,7		330,0	3,7	
		13:15 - 15:15	34,0		257,3	4,1	
	08-06-2007	15:17 - 17:17	32,0	1,6	413,2	-3,7	Céu limpo
		11:10 - 13:10	26,3		752,7	2,4	
		13:15 - 15:15	25,8		799,8	-5,2	
Largo do Laranjo		15:17 - 17:17	25,6		818,3	-5,9	

8.3.2 *Phragmites australis*

Na Tabela 8.4 encontraram-se os resultados obtidos em termos de taxas de emissão para a espécie *Phragmites australis*.

Esta espécie não apresenta parte aérea desenvolvida ao longo do ano inteiro sendo o seu ciclo de vida inferior ao do *Juncus maritimus*, só por volta do mês de Março é que a *Phragmites australis* tem a parte aérea suficientemente desenvolvida para se poder proceder à realização de amostragens de emissões de MGT.

De modo semelhante ao que aconteceu com a *Juncus maritimus*, esta espécie também apresentou taxas de emissão e remoção de MGT. Entre as espécies estudadas esta foi a que apresentou a maior taxa de remoção de MGT, correspondendo a -10 ng g_{dw}⁻¹ h⁻¹, no entanto valores desta ordem só se verificaram numa única amostragem. Nas outras amostragens onde se verificam taxas de remoção, os valores são inferiores.



As taxas de emissão não ultrapassaram as $10,6 \text{ ng g}_{\text{dw}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, um pouco superior às registadas com a espécie anterior mas que são taxas francamente inferiores quando comparada com a *Scirpus maritimus* e a *Aster subulatus* como se verá mais adiante.

Segundo os mesmos estudos levados a cabo no âmbito do projecto POCI/AMB/59311/2004 para esta espécie, os resultados obtidos indicam o mesmo comportamento do *Juncus maritimus* no que diz respeito à acumulação de Hg nos diferentes tecidos, com as menores concentrações obtidas para as folhas. O comportamento desta espécie é similar à anterior, *Juncus maritimus*.

De modo análogo ao que se verifica para a *Juncus maritimus*, esta espécie apresenta também taxas de remoção de MGT (as maiores de todas as espécies estudadas). É possível que parte ou a totalidade das concentrações de mercúrio presentes nas folhas sejam devidas à remoção do MGT do ar para o interior das folhas e não necessariamente por translocar mercúrio das raízes e dos rizomas para a parte aérea.

De igual modo não se encontraram correlações significativas entre a temperatura do ar dentro da câmara e a taxa de emissão/remoção.

Tabela 8.4 – Taxa de emissão de MGT da espécie *Phragmites australis*

Local de amostragem	Data de amostragem	Período de amostragem	T ar câmara (°C)	[Hg] sedimento ($\mu\text{g g}^{-1}$)	[Hg] ar (ng/m^3)	Taxa emissão ($\text{ng g}_{\text{dw}}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	Observações
Laboratório	12-05-2006	11:30 - 13:30	28,0	-	86,6	2,3	Céu limpo
	26-05-2006	14:40 - 16:40	30,4	-	293,8	-0,9	Céu nublado
	12-06-2006	11:40 - 12:40	29,4	109,1	229,1	-1,9	Céu limpo
		13:10 - 14:10	33,6		93,8	0,8	
Esteiro de Estarreja	13-03-2007	11:20 - 13:20	27,1	37,1	120,2	8,0	Céu nublado,
		13:23 - 15:23	24,9		85,5	1,8	
		15:25 - 17:25	23,6		54,5	-1,3	
	27-03-2007	11:00 - 12:30	-	60,9	147,7	-10,0	Céu limpo
	21-06-2007	11:41 - 13:41	28,1	37,1	71,3	10,6	Céu limpo
		13:43 - 15:43	31,3		270,4	-5,4	
		15:45 - 16:45	30,9		286,0	-5,7	

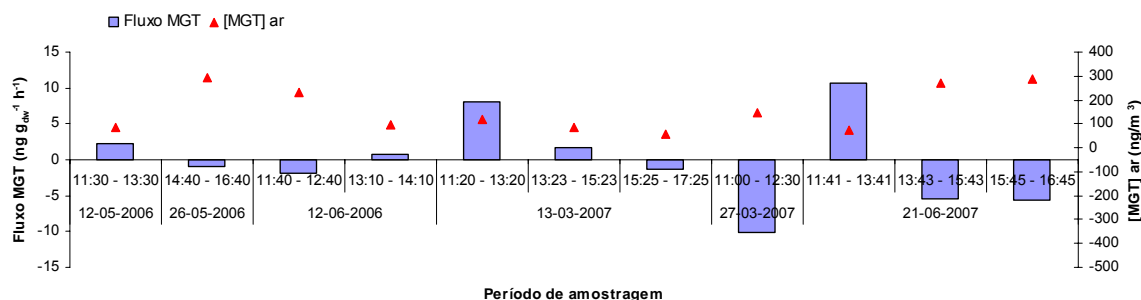


Figura 8.7 – Variação do fluxo em função da concentração de MGT no ar para a *Phragmites australis*



8.3.3 *Scirpus maritimus*

Na tabela 8.5 apresentam-se as taxas de emissão medidas para a espécie *Scirpus maritimus*.

As taxas de emissão obtidas foram todas positivas tendo sido realizadas durante o dia em situações de céu limpo. Apesar de as concentrações de MGT no ar se encontrarem muito elevadas em praticamente todas as amostragens, as emissões são elevadas especialmente se forem comparadas com as emissões apresentadas pelo *Juncus maritimus* e *Phragmites australis*, contudo como se poderá ver mais adiante as emissões apresentadas pela *Aster subulatus* são ainda mais elevadas.

Tabela 8.5 – Taxa de emissão de MGT da espécie *Scirpus maritimus*

Local de amostragem	Data de amostragem	Período de amostragem	T ar câmara (°C)	[Hg] sedimento (ug g ⁻¹)	[Hg] ar (ng/m ³)	Taxa emissão (ng g _{dw} ⁻¹ h ⁻¹)	Observações
Laboratório	11-05-2006	16:30 - 18:30	28,3	-	72,0	17,7	Céu limpo
Esteiro de Estarreja	07-05-2007	12:00 - 14:00	31,6	28,3	239,3	48,3	Céu limpo
		14:08 - 16:00	28,3		353,9	38,9	
		16:10 - 18:10	24,8		223,4	65,1	
	16-05-2007	10:50 - 11:50	27,0	67,1	223,5	36,8	Céu limpo
		11:56 - 12:56	27,9		265,3	43,9	
		13:00 - 14:00	29,8		349,3	24,5	
		14:06 - 15:06	30,8		457,0	31,6	
		15:08 - 16:08	30,4		514,8	35,9	
		10:50 - 11:50	26,9		352,5	39,0	
	06-06-2007	11:53 - 12:52	27,6		264,1	41,2	Céu limpo
		12:55 - 13:55	29,8		348,7	42,1	
		13:59 - 15:00	30,5		506,9	34,8	
		15:05 - 16:08	30,4		604,0	42,1	

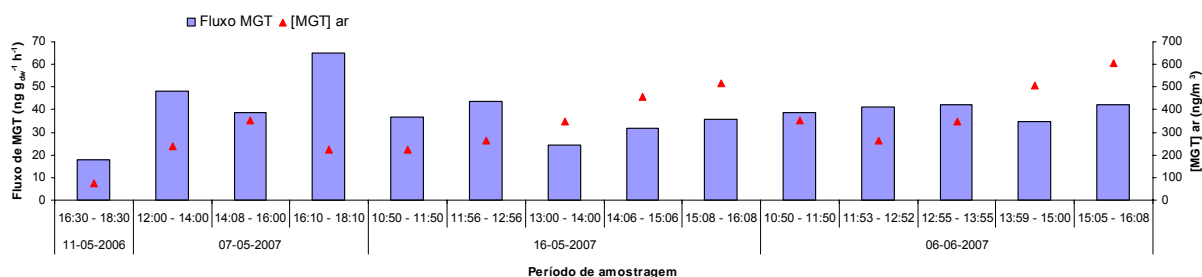


Figura 8.8 – Variação do fluxo em função da concentração de MGT no ar para a *Scirpus maritimus*

Nas amostragens realizadas no dia 16 de Maio de 2007 as mais elevadas taxas de emissão foram obtidas quando as concentrações de MGT no ar eram mais baixas. À



medida que as concentrações de MGT vão aumentando verifica-se que as emissões são ligeiramente inferiores.

Esta espécie no que diz respeito às concentrações de mercúrio nos diferentes órgãos apresenta a mesma distribuição que a *Juncus maritimus* e a *Phragmites australis*, com as maiores concentrações nas raízes e rizomas e as menores concentrações nas folhas. No entanto, a nível de emissões esta espécie apresenta um comportamento radicalmente diferente das espécies anteriores. As emissões obtidas foram muito elevadas e não apresentou taxas de remoção.

Este comportamento leva a crer neste caso, embora as concentrações de mercúrio sejam pequenas nas folhas, que esta espécie liberta a maioria do mercúrio que se encontra nas folhas para o ar. Como não se registaram taxas de remoção nas amostragens realizadas, o mercúrio que se encontra nas folhas tem provavelmente origem na translocação do Hg contido nas raízes e rizomas para as folhas.

Não se encontraram correlações significativas entre a temperatura do ar dentro da câmara e a taxa de emissão.

8.3.4 *Aster subulatus*

A *Aster subulatus* é uma espécie de planta com um ciclo de vida relativamente curto, esta planta só tem uma parte aérea suficientemente desenvolvida em finais de Maio e inícios de Junho e deixa de ter parte aérea por volta de Setembro.

Na Tabela 8.6 apresentam-se as taxas de emissão medidas para a espécie *Aster subulatus*.

Tabela 8.6 – Taxa de emissão de MGT da espécie *Aster subulatus*

Local de amostragem	Data de amostragem	Período de amostragem	T ar câmara (°C)	[Hg] sedimento (ug g ⁻¹)	[Hg] ar (ng/m ³)	Taxa emissão (ng g _{dw} ⁻¹ h ⁻¹)	Observações
Esteiro de Estarreja	04-06-2007	11:13 - 13:13	31,9	16,9	330,0	100,2	Céu limpo
		13:15 - 15:15	34,1		257,3	192,2	
		15:17 - 17:17	32,0		413,2	81,4	
	21-06-2007	11:41 - 13:41	28,4	16,9	71,3	66,8	Céu limpo
		13:43 - 15:43	31,6		270,4	71,7	
		15:45 - 16:45	31,0		286,0	68,2	

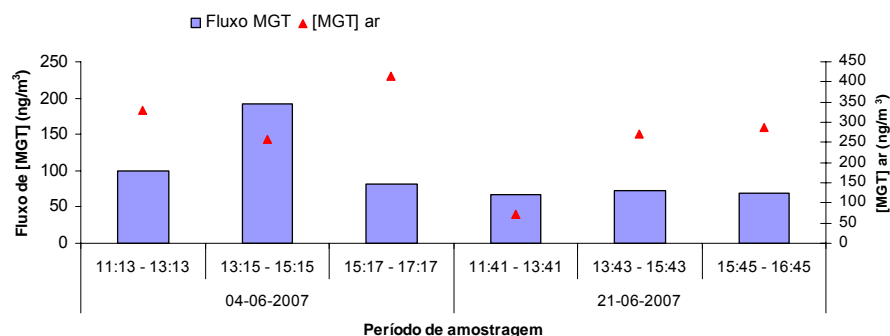


Figura 8.9 – Variação do fluxo em função da concentração de MGT no ar para a *Aster subulatus*

Esta espécie foi a que apresentou as mais elevadas taxas de emissão de MGT.

De modo semelhante ao que aconteceu com a *Scirpus maritimus*, as emissões da *Aster subulatus* foram todas positivas mesmo em situação de elevadas concentrações de MGT no ar.

No que diz respeito à distribuição de Hg nos diferentes tecidos das plantas não foi possível obter esses dados.

Como também não se verificaram taxas de remoção com esta espécie e devido às elevadas taxas de emissão é de supor que o mercúrio que é translocado das raízes para as folhas onde é então libertado para a atmosfera.

As maiores emissões verificaram-se para as maiores temperaturas registadas no interior da câmara.

Verificou-se uma correlação razoável entre a taxa de emissão de MGT e a temperatura no interior da câmara (Figura 8.10).

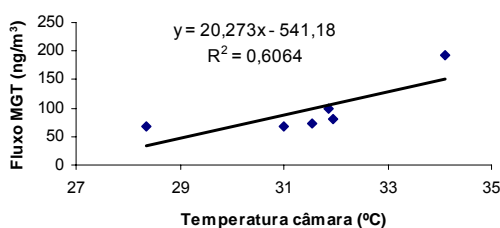


Figura 8.10 – Correlação entre a emissão de MGT e a temperatura no interior da câmara

8.4 Concentrações de MGT atmosférico

8.4.1 No Esteiro de Estarreja

Na Tabela 8.7 encontram-se concentrações de MGT medidas durante diversos dias de 2006 e 2007 no ar do Esteiro de Estarreja. Estas medições foram realizadas em



simultâneo com as amostragens de fluxos de sedimentos, coluna de água e plantas, a cerca de 1,5 m do solo, deste modo as medições de MGT não foram realizadas todas no mesmo local. A tabela inclui ainda informação relativa à temperatura do ar durante o período de amostragem, tipo de maré, abertura do céu e velocidade do vento.

Tabela 8.7 – Concentrações de MGT medidas no Esteiro de Estarreja

Local de amostragem	Data	Período de amostragem	Temperatura ar (°C)	V. Vento (m/s)	Maré	[Hg] ar (ng/m ³)	Observações
Esteiro de Estarreja	05-05-2006	15:00 – 17:05	21,7	5,7	Cheia	139	Céu limpo
		14:21 – 15:21	22,7	2,4	A encher	474	
	18-05-2006	15:30 – 16:30	23,6	1,8	A encher	1117	Céu limpo
		16:35 – 17:35	22,1	1,7	A encher	2960	
	30-05-2006	11:16 - 12:16	24,5	3,2	A encher	115	Céu limpo
		12:24 - 13:12	25,5	3,6	A encher	99	
		13:31 - 14:47	26,0	5	A encher	708	
	12-06-2006	11:40 - 12:40	23,5	5,2	Cheia	282	Céu limpo
		13:10 - 14:10	26,7	5,5	A vaziar	103	
		14:20 - 15:20	26,0	5,6	A vaziar	76	
	27-07-2006	11:27 - 11:57	24,0	5,4	A encher	25	Céu limpo
		13:24 - 13:54	24,1	5,8	A encher	312	
	13-10-2006	13:50 - 14:50	28,4	2,5	A encher	53	Céu limpo
		14:54 - 15:54	28,3	2,4	A encher	96	
		16:03 - 17:03	28,6	2,4	A encher	64	
		17:05 - 18:05	25,2	1,6	A encher	182	
		18:10 - 19:00	22	1,8	A vaziar	83	
	10-11-2006	13:25 - 14:25	-	2	A encher	38	Céu limpo
		14:46 - 15:46		1,7	A encher	50	
		16:47 - 17:37		2,9	A encher	64	
	26-01-2007	11:26 - 13:26	10,7	4,9	Cheia	45	Céu limpo
		13:30 - 15:30	13,7	3,8	A vaziar	29	
	29-01-2007	11:10 - 13:10	15,2	2	A encher	41	Céu nublado
		13:12 - 15:12	13,0	2,2	Cheia	33	
		15:20 - 17:20	13,9	2,5	A vaziar	42	
	02-02-2007	11:55 - 13:55	15,2	2,2	A encher	143	Céu limpo
		14:00 - 16:00	16,9	1,7	A encher	207	
		16:03 - 18:03	12,7	2,7	A vaziar	20	
		18:05 - 19:30	8,8	1,9	A vaziar	7	
	13-03-2007	11:20 - 13:20	23,4	1,6	Cheia	120	Céu limpo
		13:23 - 15:23	21,9	2,7	A vaziar	85	
		15:25 - 17:25	20,8	4,3	A vaziar	54	
	14-03-2007	10:45 - 12:20	22,7	2,4	Cheia	53	Céu limpo
	20-03-2007	11:57 - 13:57	14,8	3,2	Virar da maré	52	Céu nublado
		14:06 - 16:06	16,0	4,9	A encher	46	
		16:18 - 17:00	15,0	5,8	A encher	85	
	27-03-2007	11:00 - 12:30	16,8	4,4	A encher	147	Céu limpo
	27-04-2007	11:50 - 13:50	19,7	*	A encher	88	Céu nublado
		13:58 - 15:58	18,4		A vaziar	178	
		16:03 - 18:03	17,2		A vaziar	94	



07-05-2007	12:00 - 14:00	22,4	*	A vazar	239	Céu limpo
	14:08 - 16:00	21,7		A encher	353	
	16:10 - 18:10	19,5		A encher	223	
16-05-2007	10:50 - 11:50	22,9	*	A vazar	223	Céu limpo
	11:56 - 12:56	24,1		A encher	265	
	13:00 - 14:00	25,0		A encher	349	
	14:06 - 15:06	25,4		A encher	457	
	15:08 - 16:08	25,8		A encher	514	
04-06-2007	11:13 - 13:13	25,6	*	A encher	330	Céu limpo
	13:15 - 15:15	28,1		A encher	257	
	15:17 - 17:17	25,4		A vazar	413	
06-06-2007	10:50 - 11:50	22,8	*	A vazar	352	Céu limpo
	11:53 - 12:52	24,0		A vazar	264	
	12:55 - 13:55	25,1		A encher	348	
	13:59 - 15:00	23,6		A encher	506	
	15:05 - 16:08	22,6		A encher	604	
21-06-2007	11:41 - 13:41	23,2	*	A vazar	71	Céu limpo
	13:43 - 15:43	24,6		A encher	270	
	15:45 - 16:45	22,9		A encher	286	
Largo do Laranjo 08-06-2007	11:10 - 13:10	24,1	*	Cheia	752	Céu limpo
	13:15 - 15:15	22,7		A vazar	799	
	15:17 - 17:17	22,7		A vazar	818	

(* Dados não disponíveis)

Ao analisar os resultados obtidos verifica-se que as mais altas concentrações de MGT são registadas durante os meses de Maio de 2006, Maio e Junho de 2007. Durante o mês de Maio de 2006 registou-se concentrações de MGT muito elevadas tendo-se atingido o valor máximo foi de 2960,8 ng/m³. Estes valores foram obtidos em dias de vento fraco e céu limpo, ou seja, sem factores atmosféricos que favoreçam significativamente a dispersão do MGT emitido na área.

Os investigadores Gillis & Miller (2000) ao realizarem um estudo sobre os factores que influenciam os fluxos de MGT à superfície de solos verificaram que à medida que se simulava um episódio de precipitação sobre o solo, os fluxos de MGT aumentavam, este facto foi explicado devido à infiltração da água nos poros do solo que forçava o ar a sair. Um efeito análogo pode ocorrer na área de estudo, não devido à precipitação mas sim aos ciclos de maré.

Na maior parte das amostragens realizadas as concentrações de MGT no ar do Esteiro foram variando em função dos ciclos de maré, ou seja, foram aumentando com o encher da maré e diminuindo com o vaziar da maré.

Este comportamento é explicado pelo facto de o sedimento do Esteiro ter inúmeros poros, o ar contido nesses poros enriquecido em Hg, quando a maré começa a encher é forçado a sair por acção da água. Esta situação foi observável muitas vezes com o



encher da maré. À medida que a água vai cobrindo o sedimento é visível a água borbulhar devido ao ar que se vai libertando dos poros do sedimento. Quando a maré se encontra a vaziar não ocorre esta podendo até ocorrer sucção do ar contribuindo para uma diminuição dos fluxos de emissão e daí as concentrações de MGT diminuir com o vaziar da maré. Nas medições de fluxo efectuadas no sedimento este efeito não foi particularmente observado, atendendo a condicionantes logísticas que se prendem com aspectos de segurança ficando a área de medição relativamente afastada da lâmina de água.

Outra explicação para o facto de a concentração de MGT aumentar com o encher da maré pode ser a influência dos fluxos de MGT emitidos pela própria coluna de água, apesar de serem inferiores aos fluxos emitidos pelo sedimento. A área ocupada pela coluna de água quando a maré se encontra cheia é muito superior à área ocupada pelo sedimento, o que pode resultar num aumento das concentrações de MGT no ar.

As Figuras 8.11, 8.12, 8.13, 8.14, 8.15 e 8.16 ilustram a variação da concentração de MGT no ar com a variação da maré e temperatura do ar.

A temperatura do ar e consequentemente a radiação solar também parecem estar relacionadas com a concentração de MGT no ar, pois ao analisar as Figuras 8.14, 8.15 e 8.16 verifica-se que a concentração de MGT além de variar em função da maré também vai variando em função da temperatura. No entanto esse comportamento não é tão evidente nas Figuras 8.11, 8.12 e 8.13.

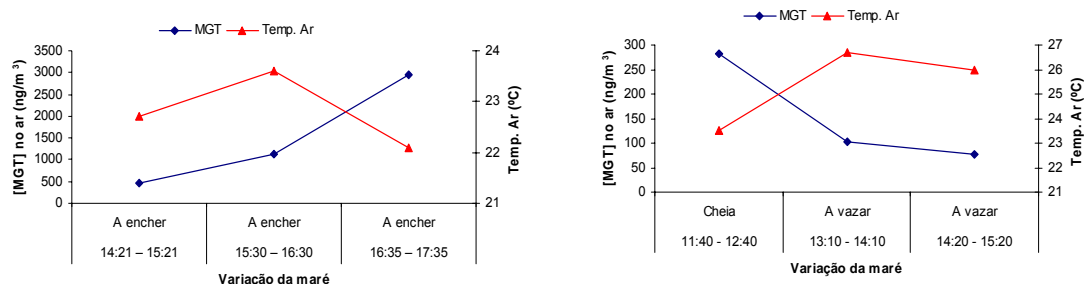


Figura 8.11 e 8.12 – Variação da concentração de MGT em função da temperatura do ar e da variação da maré ao longo do dia 18 de Maio e 12 de Junho de 2006

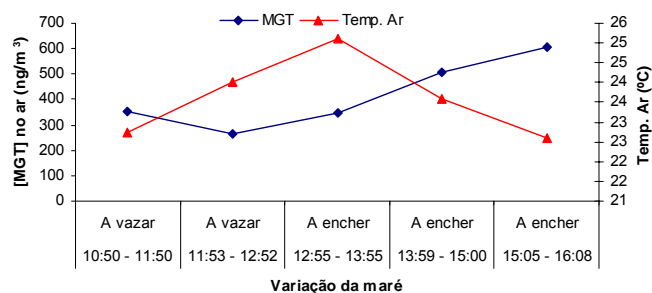


Figura 8.13 – Variação da concentração de MGT em função da temperatura do ar e da variação da maré ao longo do dia 6 de Junho de 2007

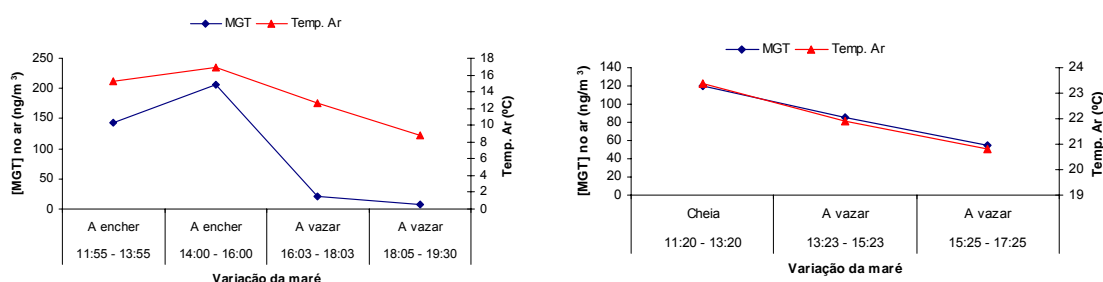


Figura 8.14 e 8.15 – Variação da concentração de MGT em função da temperatura do ar e da variação da maré ao longo do dia 2 de Fevereiro e 13 de Março de 2007

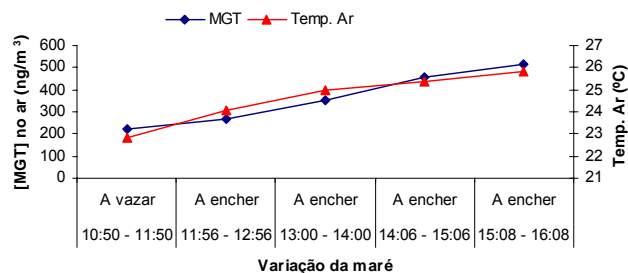


Figura 8.16 – Variação da concentração de MGT em função da temperatura do ar e da variação da maré ao longo do dia 16 de Maio de 2007

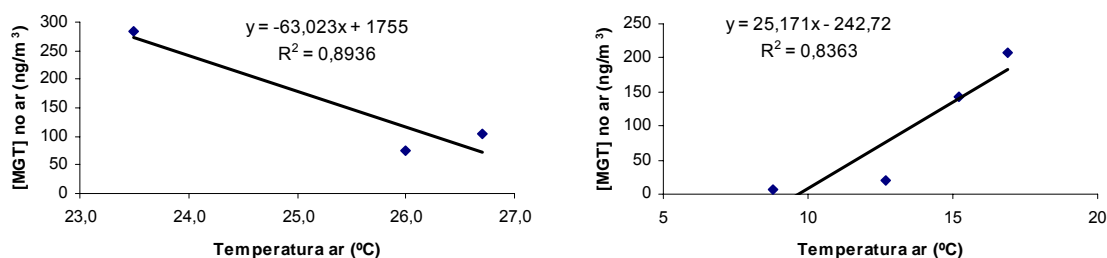




Figura 8.17 e 8.18 – Correlação entre a concentração de MGT e a temperatura do ar para as amostragens realizadas no dia 12 de Junho de 2006 e 2 de Fevereiro de 2007

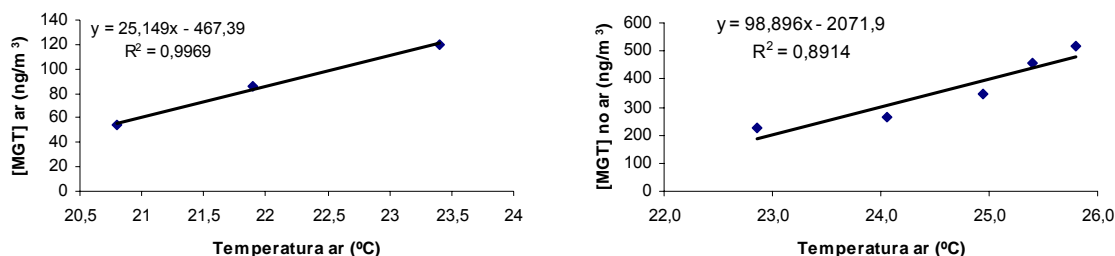


Figura 8.19 e 8.20 – Correlação entre a concentração de MGT e a temperatura do ar para as amostragens realizadas no dia 13 de Março e 16 de Maio de 2007

8.4.2 Aveiro

Na Tabela 8.8 e 8.9 encontram-se os resultados obtidos para as diferentes amostragens efectuadas ao longo de diversos dias no Campus Universitário, entre Novembro de 2006 e Junho de 2007.

Até 9 de Fevereiro de 2007 realizaram-se medições dispersas ao longo do tempo, tendo-se posteriormente realizado uma série de medições em que se tentou seguir ciclos diurnos. Dada a existência de uma estação meteorológica no Campus Universitário, adicionou-se às tabelas a informação relativa a velocidade média do vento e direcção do vento predominante.

A zona mais contaminada com mercúrio da Ria de Aveiro, o Largo do Laranjo e o Esteiro de Estarreja bem como o complexo industrial de Estarreja localizam-se aproximadamente na direcção Nordeste em relação à cidade de Aveiro.

Como na zona de estudo as concentrações de MGT no ar são elevadas, as concentrações em Aveiro poderão ser influenciadas pelo transporte de MGT pelo vento, em especial o vento que vem da direcção de norte/nordeste.

Segundo a literatura (Tien-Ho *et al.*, 2006), o factor que mais influencia as concentrações de MGT no ar parece ser a radiação solar visto as concentrações de MGT aumentarem rapidamente com o nascer do sol e diminuírem com o pôr do sol, indicando que está subjacente algum processo de fotoredução que governa este processo. Estes autores sugerem que o metilmercúrio pode ser decomposto, ou que o mercúrio divalente possa



ser reduzido para libertar mercúrio elementar dos solos ou superfície da água devido à radiação solar, hipótese também discutida por Sellers *et al.* (1996).

De um modo geral em Aveiro, este efeito também parece ocorrer embora não se tenham realizado amostragens ao nascer do sol concretamente. No entanto as concentrações máximas foram obtidas de um modo geral durante a manhã. A diversidade das condições meteorológicas que se observaram nos diferentes dias poderá ter afectado as concentrações de MGT de modo inverso, daí que se proceda a uma análise individual de cada tabela.

Tabela 8.8 – Concentrações de MGT registadas no terraço do Departamento de Ambiente e Ordenamento durante diversos dias

Local de amostragem	Data	Período de amostragem	Temperatura ar (°C)	V. vento (m/s) Direcção	[Hg] ar (ng/m ³)
Terraço do DAO	29-11-2006	9:45 - 12:45	-	2,4 Este	27,2
	30-11-2006	17:30 - 20:30	-	1,5 Sudeste	11,2
	05-12-2006	10:40 - 13:40	16,7	5,7 Sul	47,4
	13-12-2006	10:20 - 13:25	15,6	1,2 Norte	30,5
		17:40 - 19:57	13,4	4,0 Norte	0,9
	19-12-2006	14:30 - 17:25	12,9	2,3 Norte	21,8
	27-12-2006	11:15 - 14:40	14,5	3,0 Sudeste	16,0
	09-01-2007	10:30 - 13:36	15,6	3,1 Sudeste	19,9
	10-01-2007	11:44 - 15:10	17,7	2,4 Sudeste	119,1
	06-02-2007	09:50 - 13:27	12,2	1,0 Sudeste	123,6
	09-02-2007	09:30 - 12:30	15,8	5,4 Oeste	32,2

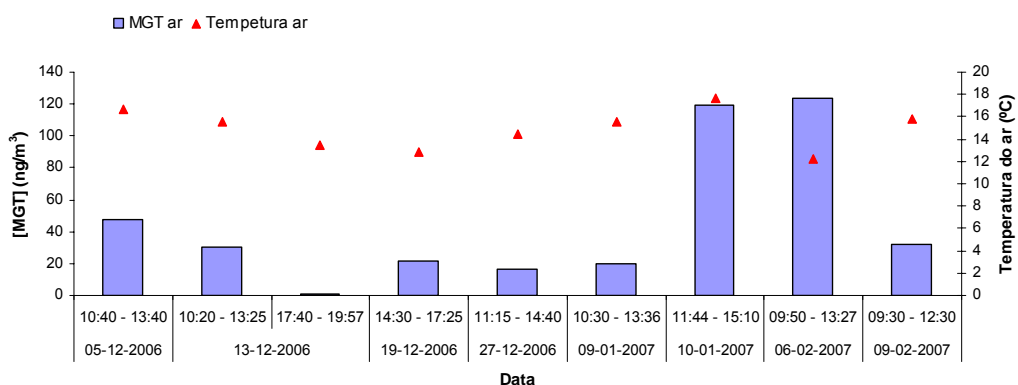


Figura 8.21 – Variação da concentração de MGT em função da temperatura do ar ao longo de diversos dias

Na Figura 8.21, apresentam-se as concentrações de MGT referentes ao primeiro período de medições que se realizaram entre 5 de Dezembro de 2006 e 9 de Fevereiro de 2007.



Pode-se observar que de um modo geral as concentrações de MGT parecem acompanhar mais ou menos a temperatura do ar com excepção dos últimos valores.

Na tabela 8.9, encontram-se os resultados obtidos para os ciclos diurnos de diversos dias, entre 22 de Fevereiro de 2007 e 22 de Junho de 2007.

Tabela 8.9 – Concentrações de MGT registadas no terraço do Departamento de Ambiente e Ordenamento durante ciclos diurnos de diversos dias

Local de Amostragem	Data	Período de amostragem	Temperatura (°C)	V. Vento (m/s) Direcção	[Hg] ar (ng/m ³)	Observações
Terraço do DAO	22-02-2007	9:30 - 11:30	17,7	2,9 Sul	30,5	Céu limpo
		11:37 - 13:37	17,4	4,8 Sudoeste	32	
		13:42 - 15:42	18	5,3 Sudoeste	39,1	
		15:47 - 17:47	16,7	5,7 Sudoeste	36,7	
		17:52 - 19:52	15,6	4,4 Sudoeste	25,9	
		19:56 - 21:56	14,8	4,4 Sudoeste	18,5	
		21:58 - 23:58	14,2	5,9 Oeste	14	
	01-03-2007	9:40 - 11:40	16,6	2,6 Sul	5,8	Céu nublado
		11:43 - 13:43	17,8	4,9 Sudoeste	78,3	
		13:47 - 15:47	18,5	5,6 Sudoeste	40,1	
		15:50 - 17:50	18	5,1 Sudoeste	31,2	
		17:53 - 19:53	16,7	3,6 Sudoeste	29,4	
	21-03-2007	9:55 - 12:55	11,4	2,7 Norte	71,7	Céu nublado
		13:00 - 16:00	13,7	4,3 Norte	48,4	
		16:05 - 19:05	14,2	5,5 Norte	31,3	
		19:07 - 22:07	11,7	5,1 Norte	17,6	
		22:10 - 1:10	9,2	6,4 Norte	11,8	
	03-04-2007	9:47 - 12:47	12,4	2,1 Sudeste	124,3	Chuva, céu nublado
		12:52 - 15:52	15	2,0 Sudoeste	39,7	
		15:54 - 18:54	15,4	2,4 Oeste	51,2	
		18:56 - 21:59	13,2	1,3 Norte	34,3	
		22:05 - 1:05	11,3	5,9 Este	22,8	
	14-05-2007	9:45 - 12:30	17,7	*	145,4	Céu nublado com abertas
		12:31 - 15:31	18,2	*	103,7	
		15:32 - 18:32	18	*	123,1	
		18:35 - 21:35	16,2	*	101,7	
		21:38 - 24:38	14,4	*	61,4	
	18-05-2007	9:20 - 12:20	20,9	*	253,6	Céu limpo
		12:22 - 15:22	22,6	*	392,7	
		15:26 - 18:26	21,6	*	244,3	
		18:28 - 21:28	18,3	*	218,9	
		21:30 - 24:34	15,4	*	185	
	05-06-2007	9:37 - 12:21	26,1	*	204,0	Céu limpo
		12:23 - 15:50	24,4	*	94,7	
		15:33 - 18:33	23,1	*	55,9	
		18:35 - 21:33	21,8	*	42,0	
		21:35 - 23:45	20,0	*	37,4	



	9:05 - 12:05	20,5	*	203,9	
22-06-2007	12:06 - 15:08	23,0	*	216,8	
	15:12 - 18:07	21,4	*	100,4	Céu limpo
	18:10 - 21:05	19,1	*	56,9	

(* Dados não disponíveis)

Para o dia 22 de Fevereiro de 2007, a concentração de MGT no ar apresentou uma estreita variação com a temperatura, observando-se uma boa correlação entre estes dois parâmetros. Como as amostragens foram realizadas num dia de céu limpo esta correlação poderá ser reflexo da radiação solar como referido na bibliografia.

Para o dia 1 de Março de 2007, obteve-se uma fraca correlação entre a temperatura do ar e a concentração de MGT, isto pode ser explicado pelo facto de o céu se encontrar nublado. Como o principal factor de variação da concentração de MGT no ar é provavelmente a radiação solar nesta situação de céu nublado faz sentido que a correlação com a temperatura não seja tão boa como a que se verifica para dias de céu limpo.

Para o dia 21 de Março de 2007, um dia de céu nublado, não há correlação significativa entre as concentrações de MGT e a temperatura do ar.

Apesar de o vento predominante ser de norte, as concentrações de MGT no ar não foram superiores às obtidas noutros dias com vento predominante de outras direcções.

Para o dia 3 de Abril de 2007, um dia de chuva e com céu nublado, também não se verificou uma correlação significativa entre as concentrações de MGT e a temperatura do ar.

As concentrações de MGT no ar não sofreram grandes variações ao longo do dia, excepto na primeira amostragem que foi a mais elevada.

Apesar de ter sido um dia de chuva, o maior constituinte do MGT, o mercúrio elementar é muito pouco solúvel em água, por esse motivo não deverá haver grande relação entre a chuva e as concentrações de MGT no ar.

Para o dia 14 de Maio de 2007, um dia de céu nublado com abertas, obteve-se uma correlação significativa entre as concentrações de MGT e a temperatura do ar. As concentrações de MGT obtidas são de um modo geral superiores às obtidas para os outros dias de amostragens.

Para o dia 18 de Maio de 2007, um dia de céu limpo, voltou-se a obter uma correlação significativa entre as concentrações de MGT e a temperatura do ar. Neste dia obtiveram-se as maiores concentrações de MGT no ar do que em qualquer outro dia.

No dia 5 de Junho de 2006, um dia de céu limpo, obteve-se uma boa correlação entre as concentrações de MGT e a temperatura do ar.



As concentrações de MGT foram inferiores às obtidas para o dia 18 de Maio.

No dia 22 de Junho, a última amostragem, voltou-se a obter uma boa correlação entre as concentrações de MGT e a temperatura do ar.

De um modo generalizado em dias de céu nublado não se obtêm correlações significativas entre a temperatura do ar e as concentrações de MGT, verificando-se o oposto para dias de céu limpo. Este princípio vai de encontro o que já é referido na literatura de que a radiação solar é possivelmente o factor que mais influencia o MGT atmosférico.

As concentrações de MGT registadas durante a noite são sempre inferiores às registadas durante o dia.

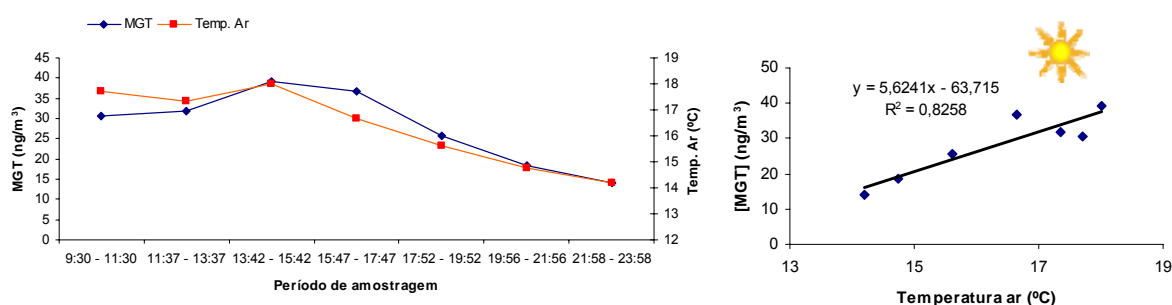


Figura 8.22 e 8.23 – Variação da concentração de MGT em função da temperatura do ar e respectiva correlação ao longo do dia 22 de Fevereiro de 2007

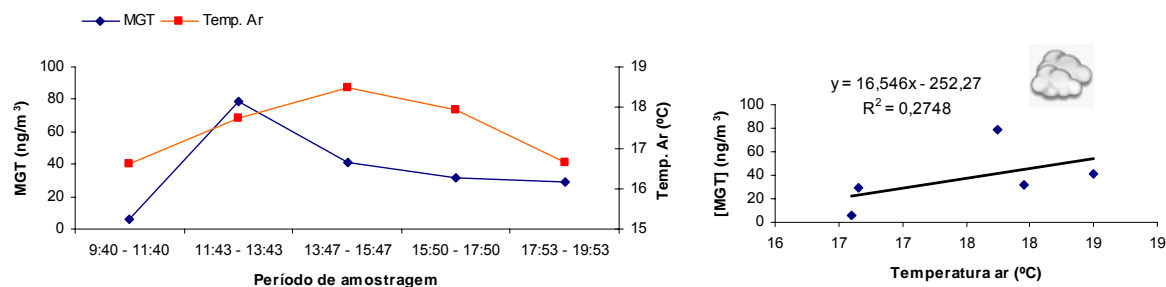


Figura 8.24 e 8.25 – Variação da concentração de MGT em função da temperatura do ar e respectiva correlação ao longo do dia 1 de Março de 2007

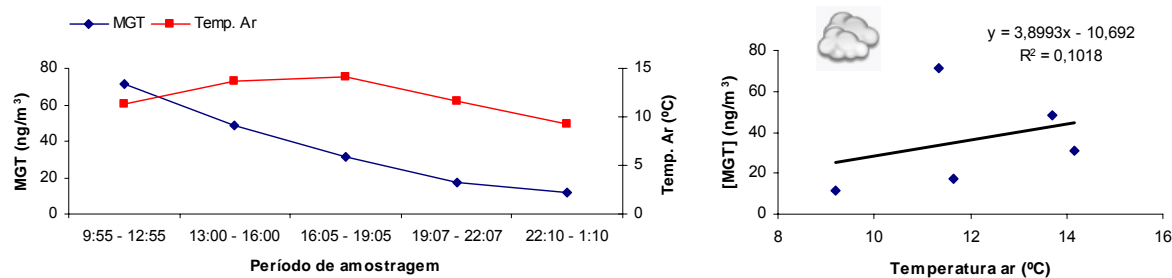


Figura 8.26 e 8.27 – Variação da concentração de MGT em função da temperatura do ar e respectiva correlação ao longo do dia 21 de Março de 2007

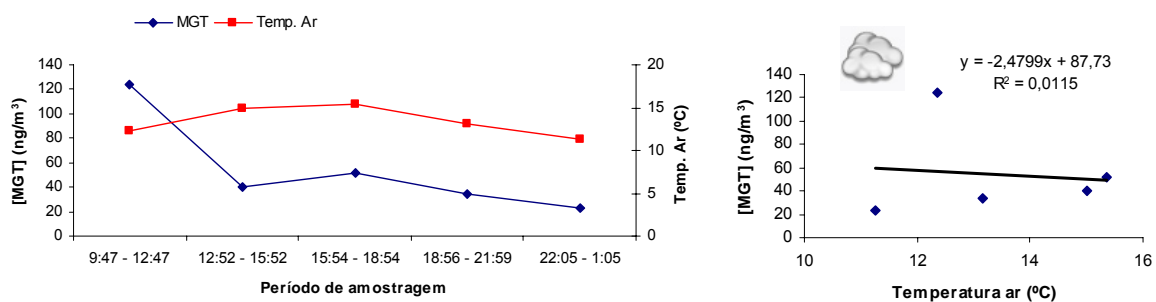


Figura 8.28 e 8.29 – Variação da concentração de MGT em função da temperatura do ar e respectiva correlação ao longo do dia 3 de Abril de 2007

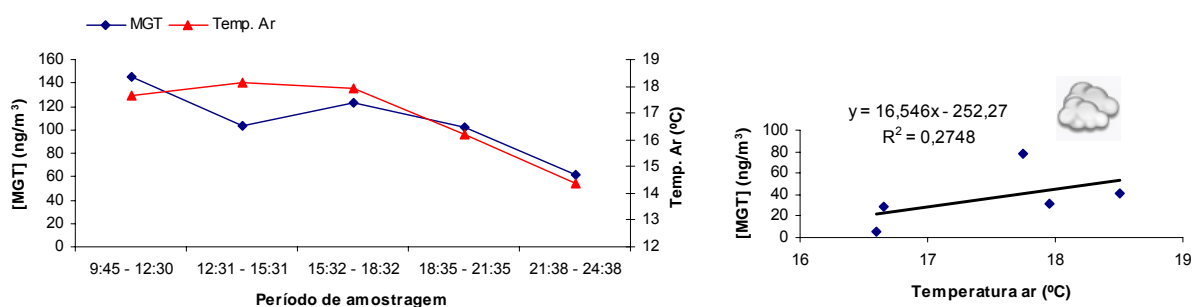


Figura 8.30 e 8.31 – Variação da concentração de MGT em função da temperatura do ar e respectiva correlação ao longo do dia 14 de Maio de 2007

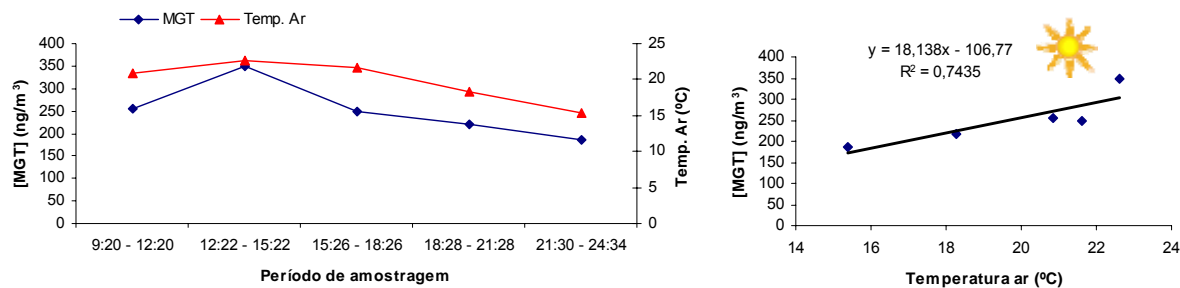


Figura 8.32 8.33 – Variação da concentração de MGT em função da temperatura do ar e respectiva correlação ao longo do dia 18 de Maio de 2007

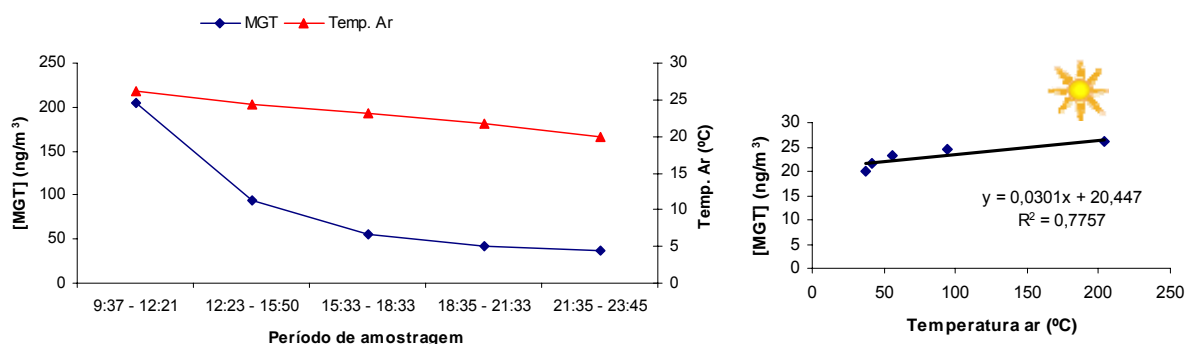


Figura 8.34 e 8.35 – Variação da concentração de MGT em função da temperatura do ar e respectiva correlação ao longo do dia 5 de Junho de 2007

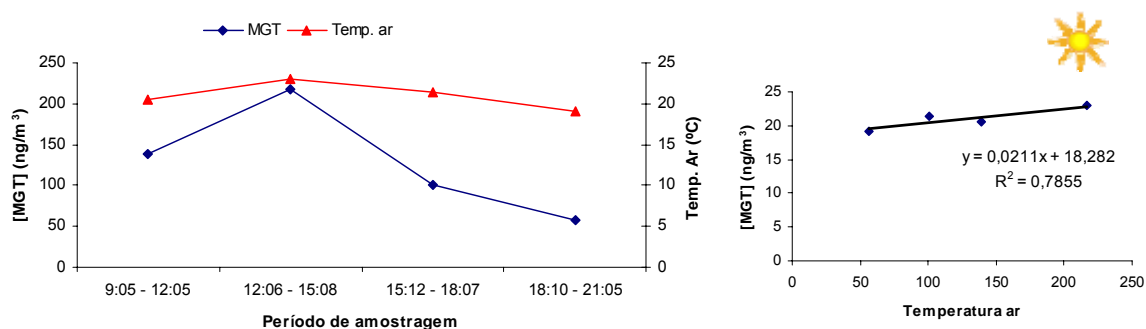


Figura 8.36 e 8.37 – Variação da concentração de MGT em função da temperatura do ar e respectiva correlação ao longo do dia 22 de Junho de 2007



9. Conclusões

No que diz respeito aos fluxos de MGT do sedimento conclui-se que estes são muitos elevados nos locais A1, A2 e Largo do Laranjo especialmente se forem comparados com fluxos típicos para solos não contaminados referidos na bibliografia (Carpi & Lindberg, 1996). No entanto são da mesma ordem de grandeza dos fluxos registados noutros estudos em solos contaminados (Wang *et al.*, 2005) tendo-se registado no local A1 o fluxo máximo de $20676 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Os fluxos de MGT reflectem provavelmente a elevada contaminação por Hg presente nos sedimentos.

Os fluxos obtidos para o local A1 são muito superiores aos fluxos obtidos para o local A2 e Largo do Laranjo a temperaturas da mesma ordem de grandeza, o que pode ser justificado pelo facto de as concentrações de Hg nos sedimentos serem superiores no ponto de amostragem A1.

Para além das concentrações de Hg nos sedimentos, factores como a radiação solar, temperatura do sedimento e concentrações de MGT no ar influenciam os fluxos. Em situações de fraca ou ausência de radiação solar e temperaturas do sedimento baixas obtém-se normalmente um fluxo negativo, indicando que está a ocorrer deposição de MGT sobre o sedimento e não emissão. Pode-se assim concluir que durante o dia as emissões de MGT são predominantes enquanto que durante a noite a deposição de MGT será mais frequente.

Em relação aos fluxos para a coluna de água, estes são de um modo geral bastante inferiores aos fluxos obtidos para o sedimento.

Os fluxos obtidos para a coluna de água do Esteiro de Estarreja apresentam valores elevados especialmente se comparados com outros estudos da bibliografia para zonas não contaminadas (Zhang & Lindberg, 1999; Vette, 1998; Lindberg *et al.*, 1995), atingindo-se valores da mesma ordem de grandeza dos valores obtidos por Wang *et al.* (2006) para locais contaminados.

Os fluxos de MGT pela coluna de água no Esteiro de Estarreja parecem ser influenciados pela radiação solar e concentrações de MGT no ar. A concentração de Hg na própria água bem como a sua temperatura também pode ter a sua influência, mas não foram medidas. A radiação solar parece ser o factor mais importante a afectar o comportamento dos fluxos pela coluna de água.

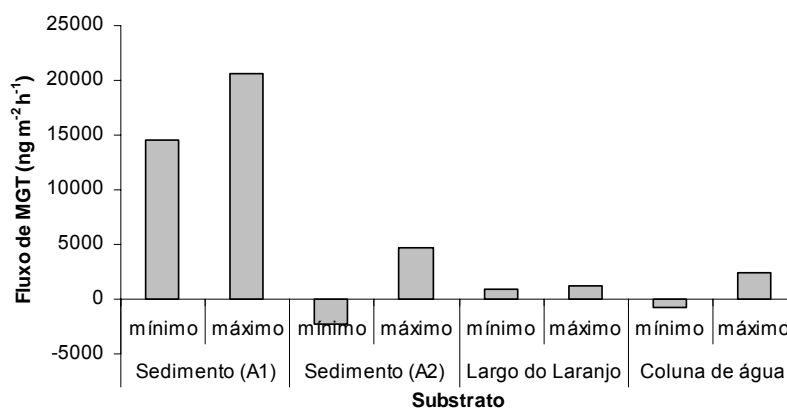


Figura 9.1 – Fluxos máximos e mínimos obtidos para o sedimento e coluna de água

Entre as espécies de plantas estudadas, verificou-se que as maiores taxas de emissão de MGT foram registadas para a *Aster subulatus*, esta espécie para além de apresentar taxas de emissão mais elevadas não acusou até ao momento taxas de remoção (a *Scirpus maritimus* teve um comportamento semelhante). Este comportamento poderá ser explicado através de um mecanismo que a planta transfere o mercúrio das raízes e rizomas para a parte foliar e que a maior parte desse mercúrio será libertado para a atmosfera uma vez que as concentrações de mercúrio presentes nas folhas são muito inferiores às da raízes e rizoma e da mesma ordem do encontrado nas restantes espécies.

Tanto o *Juncus maritimus* como a *Phragmites australis* apresentam taxas de emissão e taxas de remoção, actuando quer como uma fonte quer como um sumidouro de MGT.

Como estas duas espécies apresentam taxas de emissão relativamente pequenas quando comparadas com a *Scirpus maritimus* e a *Aster subulatus*, apresentam taxas de remoção e possuem pequenas quantidades de mercúrio na parte foliar quando comparado com as raízes e rizomas, é possível que parte do mercúrio ou mesmo a totalidade presente na parte foliar seja devida a trocas gasosas com a atmosfera e não necessariamente por o transferirem da raiz e rizoma para a parte aérea.

A *Phragmites australis* foi a espécie que apresentou as mais elevadas taxas de remoção e a *Juncus maritimus* foi a que apresentou a mais baixa taxa de emissão. Deste modo pode-se concluir que estas duas espécies em termos de taxas de emissão e taxas de remoção são as espécies potencialmente mais indicadas para utilizar em fitorremediação da área de estudo. A *Scirpus maritimus* e a *Aster subulatus* não devem ser consideradas para este propósito pois actuam como condutoras do mercúrio presente no solo para a atmosfera, transferindo o Hg de um compartimento, sedimento+água para o



compartimento atmosfera. Quanto ao teor de Hg acumulados nos tecidos da raiz e rizoma, os resultados disponíveis até ao momento não permitem ainda concluir qual das 4 espécies apresenta maior capacidade de imobilização de Hg ao nível do sedimento. É contudo evidente que as concentrações de Hg encontrados nos diferentes tecidos das plantas estudadas reflectem as concentrações de Hg nos locais donde são oriundas.

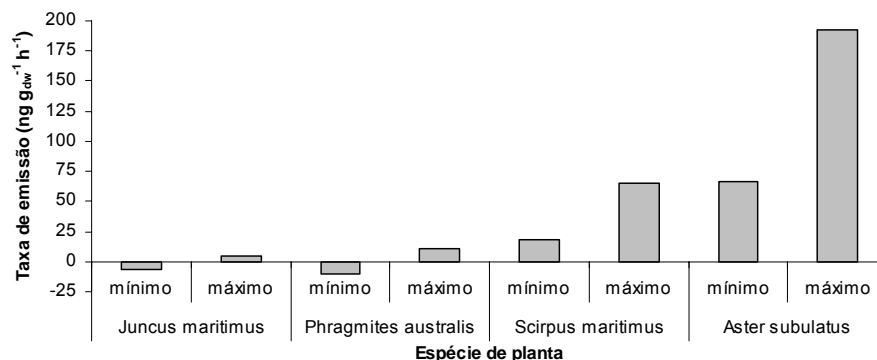


Figura 9.2 – Taxas de emissão máximas e mínimas para as diferentes espécies

As concentrações de MGT no ar do Esteiro de Estarreja evidenciam influência dos ciclos de maré, aumentando quando a maré se encontra a encher e diminuindo quando a maré se encontra a vaziar.

As maiores concentrações foram obtidas para os meses de Maio de 2006, Maio e Junho de 2007, sendo que durante os meses de Inverno as concentrações registadas foram as mais baixas. Tal facto pode também estar associado à menor actividade microbiológica decorrente das baixas temperaturas que se fazem sentir nessa época do ano quer no ar quer no sedimento.

As concentrações de MGT variaram entre 7 e 2961 ng/m³.

Durante o mês de Maio de 2006 registaram-se valores muito elevados de MGT no ar (2961 ng/m³) que é quase três vezes superior ao valor guia de exposições a mercúrio gasoso da organização mundial de saúde (1 µg/m³). De um modo quase geral as concentrações obtidas são muito superiores às concentrações de MGT consideradas típicas para áreas remotas (0,001-6 ng/m³), áreas urbanas (0,1-5 ng/m³) e zonas industriais (0,5-20 ng/m³) (WHO, 2000).

Por sua vez quando se compara as concentrações de MGT na atmosfera do Esteiro de Estarreja com as de Aveiro, para períodos semelhantes, verifica-se que as concentrações no primeiro local são sempre superiores reflectindo a contaminação da área em mercúrio. As concentrações de MGT em Aveiro (1 a 393 ng/m³) também não



deixam de ser preocupantes apresentando valores acima dos considerados típicos pela Organização Mundial de Saúde (WHO, 2000) para áreas urbanas.

As concentrações de MGT no ar em Aveiro em dias de céu limpo apresentam uma boa correlação com a temperatura do ar, não se verificando o mesmo para dias de céu nublado. Este padrão evidencia o papel que a radiação solar parece exercer sobre os fluxos de emissão os quais vão afectar as concentrações de MGT na atmosfera.

As concentrações registadas durante o dia são sempre superiores às registadas durante a noite durante os mesmos dias de amostragens.

Os valores medidos em Aveiro não sofreram praticamente a influência dos ventos de nordeste. Os locais mais contaminados da Ria de Aveiro, o Largo do Laranjo e o Esteiro de Estarreja bem como o complexo industrial estão localizados a nordeste de Aveiro, sendo que as concentrações de MGT na atmosfera nestes locais são muito elevadas. É possível que em situações em que o vento vem de nordeste as concentrações de MGT no ar em Aveiro possam ser influenciadas pelo vento, contudo essa situação não se verificou nas amostragens realizadas.

Apesar de as maiores concentrações de MGT no ar em Aveiro estarem abaixo do valor limite indicado pela organização mundial de saúde ($1 \mu\text{g}/\text{m}^3$), são superiores às indicadas pela agência para as substâncias tóxicas e registo de doenças dos Estados Unidos ($200 \text{ ng}/\text{m}^3$) e também superiores às indicadas pela environmental protection agency (EPA) dos Estados Unidos que determinou que o valor limite para exposições a MGT é de $300 \text{ ng}/\text{m}^3$ (EPA, 1997).

Este trabalho permitiu obter os primeiros valores de fluxos de MGT para a atmosfera de diferentes substratos (sedimento, coluna de água e plantas) e identificar alguns dos factores que os controlam.

Por sua vez a medição das concentrações de MGT na atmosfera, em Estarreja e Aveiro, vieram reforçar os resultados que já haviam sido encontrados na década de 80, com um sistema de amostragem similar mas menos preciso. Apesar da redução drástica nas emissões de Hg provenientes das actividades industriais do complexo Industrial de Estarreja, O Hg “armazenado” ao longo de décadas no receptor Ria parece ser uma fonte significativa de Hg para a atmosfera, afectando a qualidade do ar tanto a nível local como regional. Atendendo às concentrações medidas principalmente no Verão, seria do maior interesse uma monitorização contínua de Hg na região e avaliar até que ponto ele pode apresentar um problema de saúde pública para as populações.



10. Referências Bibliográficas

Alberts, J.J., Price, M.T. & Kania, M., (1990) – “Metal Concentrations in Tissues of *Spartina alterniflora* (Loisel) and Sediments of Georgia Salt Marshes”. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 30, 4-58.

Almeida, C.M.R., Mucha, A.P., and Vasconcelos, M.T.S.D. (2006) – “Variability of metal contents in the sea rush *Juncus maritimus* - estuarine sediment system through one year of plant's life”. *Marine Environmental Research* 61 424-438

Almeida, C.M.R., Mucha, A.P., and Vasconcelos, M.T.S.D. (2006) – “Comparison of the role of the sea club-rush *Scirpus maritimus* and the sea rush *Juncus maritimus* in terms of concentration, speciation and bioaccumulation of metals in the estuarine sediment”. *Environmental Pollution* 142 151-159

Alvarenga, P., Araújo, M.F. & Silva, J.A.L., (1998) – “As Plantas, os Solos, os Metais e a Vida-Jogos Múltiplos”. *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, nº 71, 10-19.

Atmospheric Environment special issue 2001

Austin, P. A. (1994) – “Mercury and the ancient Maya”. Trent University, Trent, Canada.
Ref Type: Thesis/Dissertation

Bahlmann, E., Ebinghaus, R., Ruck, W. (2006) – “Development and application of a laboratory flux measurement system (LFMS) for the investigation of the kinetics of mercury emissions from soils”. *Journal of Environmental Management* 81, 114-125

Barregard L., Sallsten, Q.G.G, Haguenoer, J.M., Nisse, C. (1996) – “Dose-dependent elimination kinetics for mercury in urine - observations in subjects with brief but high exposure”. *Int Arch Occupational Environment Health* 68:345-348.

Caetano, M. and Vale, C. (2002) – “Retention of arsenic and phosphorus in iron-rich concretions of Tagus salt marshes”. *Marine Chemistry* 79 261-271



Caille, N., Vauleon, C., Leyval, C. and Morel, J.L. (2005) – “Metal transfer to plants grown on a dredged sediment: use of radioactive isotope ^{203}Hg and titanium”; *Science of the Total Environment* 341 227-239

Carapeto, C. (1999) – “Poluição das Águas”, Universidade Aberta

Carpi, A. and Lindberg, S.E. (1996) – “Application of a teflon dynamic flux chamber for quantifying soil mercury flux for quantifying soil mercury flux: tests and results over background soil”. *Atmospheric Environment* Vol. 32, No. 5, pp. 873-882

Cherian, M.G., Hursh, J.B., Clarkson, T.W., Allen, J. (1978) – “Radioactive mercury distribution in biological fluids and excretion in human subjects after inhalation of mercury vapor”. *Arch Environment Health* 33:109-114

Cobos, D.R., Baker, J.M., Nater, E.A. (2002) – “Conditional sampling for measuring mercury vapor fluxes”. *Atmospheric Environment* 36, 4309-4321

Coelho, J.P., Pereira, M.E., Duarte, A., Pardal, M.A. (2005) – “Macroalgae response to a mercury contamination gradient in a temperate coastal lagoon (Ria de Aveiro, Portugal)”. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 65 pag.492 e 500

Costley, C.T., Mossop, K.F., Dean, J.R., Garden, L.M., Marshall, J. and Carroll, J. (2000) – “Determination of mercury in environmental and biological samples using pyrolysis atomic absorption spectrometry with gold amalgamation”. *Analytica Chimica Acta* 405, 179-183.

Decreto-Lei n.º 276/99 de 23 de Julho de 1999

Directiva 2004/107/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 15 de Dezembro de 2004 relativa ao arsénio, ao cádmio, ao mercúrio, ao níquel e aos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos no ar ambiente.

Dumarey, R., Temmerman, E., Dams, R. and Hoste, J. (1985) – “The Accuracy of the vapour-injection calibration method for the determination of mercury by



amalgamation/cold vapour atomic absorption spectrometry". *Analytica Chimica Acta*, 170, 337-340

Engle, M.A., Gustin, M.S., Lindberg, S.E., Gertler, A.W., Ariya, P.A. (2005) – "The influence of ozone on atmospheric emissions of gaseous mercury from substrates". *Atmospheric Environment* 39, 7506-7517

EPA (U. S. Environmental Protection Agency) (1997) – "Fate Transport of Mercury in Environment". Mercury Study Report to Congress, vol. III (EPA-452/R-97-005).

EPA (U.S. Environmental Protection Agency) (1997) – "Mercury Report to Congress, Vol V: Health Effects of Mercury and Mercury Compounds". EPA-452/R-97-007 Washington. DC. U.S. Environmental Protection Agency

EPA (U.S. Environmental Protection Agency) (1997) – "Mercury Report to Congress, Vol VI: Characterization of Human Health and Wildlife Risks from anthropogenic Mercury Emissions in the United States". EPA-452/R-97-001f. Washington. DC. U.S. Environmental Protection Agency

Ericksen, J.A., Gustin, M.S. (2003) – "Foliar Exchange of mercury as a function of soil and air mercury concentrations". *Science of the Total Environment* 324 pag.271-279

Ericksen, J.A., Gustin, M.S., Schorran, D.E., Johnson, D.W., Lindberg, S.E., Coleman, J. S. (2003) – "Accumulation of atmospheric mercury in forest foliage". *Atmospheric Environment* 37, 1613-1622

Feng, X., Yan, H., Wang, S., Qiu, G., Tang, S., Shang, L., Dai, Q., Hou, Y. (2003) – "Seasonal variation of gaseous mercury exchange rate between air and water surface over Baihua reservoir, Guizhou, China". *Atmospheric Environment* 38, 4721-4732

Ferrara, R., Mazzolai, B. (1998) – "A dynamic flux chamber to measure mercury emission from aquatic systems". *The Science of the Total Environment* 215, 51-57

Fitzgerald, W.F. (1979) – "Distribution of Mercury in Natural Waters. In: The Biogeochemistry of Mercury in the Environment, J.O. Nriagu (ed.)". Elsevier/North-Holland Biomedical Press, Netherlands, pp. 161-173.



Fujimura, Y. (1964) – “Studies on the toxicity of mercury (Hg Series No. 7). II. The present status of mercury contamination in the environment and foodstuffs”. Japanese journal of hygiene, 18:402–411.

Kamal, M., Ghaly, A.E., Mahmoud, N., Côté, R. (2003) – “Phytoaccumulation of heavy metals by aquatic plants”; Environment International 29, 1029-1039

Keeler, G., Glinsorn, G. and Pirrone, N. (1995) – “Particulate mercury in the atmosphere: Its significance, transport, transformation and sources”. Water, Air and Soil Pollution 80, 159-168

Kim, K.H., Lindberg, S.E. and Meyers, T.P. (1995) – “Micrometeorological measurements of mercury vapour fluxes over background forest soils in Eastern Tennessee”. Atmospheric Environment Vol. 29, No. 2, pp. 267-282

Kuo, T.H., Chang, C.F., Urba, A., Kvietkus, K. (2006) – “Atmospheric gaseous mercury in Northern Taiwan”. Science of the Total Environment 368, 10-18

Gardfeldt, K., Sommar, J., Strömberg, D., Feng, X. (2001) – “Oxidation of atomic mercury by hydroxyl radicals and photoinduced decomposition of methylmercury species in the aqueous phase”. Atmospheric Environment 35, 3039-3047.

Gardfeldt, K., Feng, X., Sommar, J., Lindqvist, O. (2001) – “Total gaseous mercury exchange between air and water at river and sea surfaces in Swedish coastal regions”. Atmospheric Environment, 3027-3038

Gillis, A.A., Miller, D.R. (2000) – “Some local environment affects on mercury emission and absorption at a soil surface”. The Science of the Total Environment 260, 191-200

Gillis, A.A., Miller, D.R. (2000) – “Some potential errors in the measurement of mercury gas exchange at the soil surface using a dynamic flux chamber”. The Science of the Total Environment 260, 181-199



Greger, M., Wang, Y., Neuscutz, C. (2005) – “Absence of Hg transpiration by shoot after Hg uptake by roots of six terrestrial plant species”. *Environmental Pollution* 134, 201-208

Gustin M.S., Lindberg S.E., Austin K., Coolbaugh M., Vette A., Zhang H. (2000) – “Assessing the contribution of natural sources to regional atmospheric mercury budgets”. *The Science of the Total Environment* 259, 61-71

Gustin, M.S., Engle, M., Ericksen, J., Lyman, S., Stamenkovic, J., Xin, M. (2006) – “Mercury exchange between the atmosphere and low mercury containing substrates”. *Applied Geochemistry* 21, 1913-1923

Hall, B. (1995) – “The Gas-Phase Oxidation of Elemental Mercury by Ozone”. *Water Air and Soil Pollution* 80, 301-315.

Hamre, H.J. (1993) – “Amalgam og sykdom”, Vidarforlaget A/S, Oslo, Norway

Haynes, D., Toohey, D., Clarke, D., Marney, D., (1995) – “Temporal and spatial variation in concentrations of trace metals in coastal sediments from the Ninety Mile Beach, Victoria, Australia”. *Marine Pollution Bulletin* 30, 414–418.

Hellner, Hakanson, L., Johansson, K. (1991) – “Mercury in the Environment Problems and Remedial Measures in Sweden”. Stockholm, Sweden, Swedish Environmental Protection Agency (Tryckeri Balder AB, Stockholm). Ref Type: Pamphlet

Hung, G.A., Chmura, G.L. (2006) – “Mercury accumulation in surface sediments of salt marshes of the Bay of Fundy”. *Environmental pollution* 142 418-431

Hursh, J.B. (1985) – “Partition coefficients of mercury (203-Hg vapor between air and biological fluids”. *Joint Applied Toxicology* 5:327-332.

IARC (International agency for research on cancer) (1993) – “IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans”. Vol 58. Beryllium, cadmium, mercury, and exposures in the glass manufacturing industry. Lyon.



Iverfeldt, Å., Munthe, J., Brosset, C. and Pacyna, J. (1995) – “Long-term changes in concentration and deposition of atmospheric mercury over Scandinavia”. *Water, Air, Soil Pollution* 80, 227- 233.

Johansson, K., Lindqvist, O. and Timm, B. (1988) – “Mercury - Occurrence and turnover of mercury in the environment”. 3524, mercury report no. 4E. Solna, Sweden, National Swedish Environmental Protection Board. Mercury. Ref Type: Report

Lamborg, C.H., Rolfhus, K.R., Fitzgerald, W.F., Kim, G. (1999) – “The atmospheric cycling and air-sea exchange of mercury species in the south and equatorial Atlantic Ocean”. *Deep-Sea Research II* 46, 957-977

Li, C.J., Lindberg, S.E., Ho, T.C., Jang, C. (2005) – “Development of a processor in BEIS3 for estimating vegetative mercury emission in the Continental United States”. *Atmospheric Environment* 39, 7529-7540

Lindberg, S.E., Hanson, P.J., Meyers, T. P. and Kim, K.H. (1998) – “Air/surface exchange of mercury vapour over forests – The need of a reassessment of continental biogenic emissions”. *Atmospheric Environment* Vol. 32 nº 5 pp. 895-908

Lindberg, S.E., Zhang, H. (1999) – “Air/Water exchange of mercury in the Everglades II: measuring and modeling evasion of mercury from surface waters in the Everglades Nutrient Removal Project”. *The Science of the Total Environment* 259, 135-143

Lindberg, S.E., Dong, W., Chanton, J., Qualls, R.G., Meyers, T. (2004). – “A mechanism for bimodal emission of gaseous mercury from aquatic macrophytes”. *Atmospheric Environment* 39, 1289-1301

Lindqvist, O. *et al.* (1984) – “Mercury in the Swedish environment: global and local sources”. Solna, National Swedish Environmental Protection Board, 1984, pp. 1–105 (Report No.1816).

Lindqvist, O., Johansson K., Aastrup M., Andersson A., Bringmark L., Hovsenius G., Hakanson L., Iverfeldt Å., Meili M. and Timm B. (1991) – “Mercury in the Swedish



environment - recent research on causes, consequences and corrective methods." Water, Air and Soil Pollution: 55.

Lodenius, M., Tulisalo, E., Soltanpour, A., Gargari (2002) – "Exchange of mercury between atmosphere and vegetation under contaminated conditions". The Science of the Total Environment 304, 169-174

Lu, J.Y., Schroeder, W.H., Berg, T. Munthe, J., Schneeberger, D., Schaedlich, F., (1998) – "A Device for Sampling and Determination of Total Particulate Mercury in Ambient Air". Analytical Chemistry 70, 2403-2408

Magarelli, G., Fostier, A.H. (2005) – "Influence of deforestation on the mercury air/soil exchange in the Negro River Basin, Amazon". Atmospheric Environment 39, 7518-7528

Magarelli, G., Fostier, A. (2005) – "Quantificação de fluxos de mercúrio gasoso na interface solo/atmosfera utilizando a câmara de fluxo dinâmica: aplicação na bacia do Rio Negro". Química Nova vol.28 nº 6 São Paulo Nov./Dec.

Mason, R.P., Kim, E.H., Cornwell, J., Heyes, D. (2006) – "An examination of the factors influencing the flux of mercury, methylmercury and other constituents from estuarine sediment". Marine Chemistry 102, 96-110

Mehra, A., Farago, M.E., (1994) – "Metals Ions and Plant Nutrition. In: Plants and the Chemical Elements-Biochemistry, Uptake, Tolerance and Toxicity", Farago, M.E. (ed.), VCH, pp. 32-59.

Munthe, J. (1992) – "The aqueous oxidation of elemental mercury by ozone". Atmospheric Environment 26A, 1461-1468

Munthe, J., Wangberg, I., Pirrone, N., Iverfeld, A., Ferrara, R., Ebinghaus, R., Feng, R., Gerdelt, K., Keeler, G.J., Lanzillotta, E., Lindberg, S.E., Lu, J., Mamane, Y., Nucaro, E., Prestbo, E., Schmolke, S., Schroder, W.H., Sommar, J., Sprovieri, F., Stevens, R.K., Stratton, W., Tuncel, G., Urba, A. (2000) – "Intercomparison of Methods for Sampling and Analysis of Atmospheric Mercury Species". Atmospheric Environment 35, 3007-3017



Munthe J., Wängberg I., Iverfeldt Å., Petersen G., Ebinghaus R., Schmolke S., Bahlmann E., Lindqvist O., Strömberg D., Sommar J., Gardfeldt K., Feng X., Larjava K. and Siemens V. (2001) – “Mercury species over Europe (MOE). Relative importance of depositional methylmercury fluxes to various ecosystems”. Final report for the European Commission, Directorate General XII.

Norwegian Institute for Air Research (NILU) (2001) – “EMEP Manual for sampling and chemical analysis”; EMEP/CCC-Report 1/95

Nriagu, J.O. (1979) – “The biogeochemistry of mercury in the environment”. Amsterdam, Elsevier, 1979, pp. 113–129.

Nriagu J.O. and Pacyna J.M. (1988) – “Quantitative assessment of worldwide contamination of air water and soils by trace metals.” Nature 333, 134-139.

Nriagu J.O. (1989) – “A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals”. Nature 338, 47-49.

Obrist, D., Gustin, M.S., Arnone, J.A., Johnson, D.W., Schorran, D.E., Verburg, P.J. (2004) – “Measurements of gaseous elemental mercury fluxes over intact tallgrass prairie monoliths during one full year”. Atmospheric Environment 39, 957-965

Olmez, I., Ames, M.R. (1997) – “Atmospheric mercury: How much do we really know?” Pure Applied Chemistry 69, 35-40

OSPAR Commission – “JAMP Guidelines for the sampling and analysis of mercury in air and precipitation”, (1997-8)

Pacyna J.M. and Keeler G., (1995) – “Sources of mercury in the Arctic.” Water Air Soil Pollution, 80, 621-632.

Pacyna, E., Pacyna, J.M. and Pirrone, N. (2000) – “Atmospheric Mercury Emissions in Europe from Anthropogenic Source”. Atmospheric Environment 35, 2987-2996.



Padinha, C., Santos, R. and Brown, M.T. (2000) – “Evaluating environmental contamination in Ria Formosa (Portugal) using stress indexes of *Spartina maritima*”. *Marine Environmental Research* 49, 67-78

Pai, P., Karamchandani, P. and Seigneur, C. (1997) – “SIMULATION OF THE REGIONAL ATMOSPHERIC TRANSPORT AND FATE OF MERCURY USING A COMPREHENSIVE EULERIAN MODEL”. *Atmospheric Environment* Vol. 31, No. 17, pp 2712-2732

Pereira, M. (1996) – “Distribuição, Reactividade e Transporte do Mercúrio na Ria de Aveiro”. Dissertação apresentada para obtenção do grau de Doutor em Química, especialidade de Química Analítica, pela Universidade de Aveiro.

Petersen, G., J. Munthe, K. Pleijel, R. Bloxam, and A. Vinod Kumar (1998) – “A comprehensive eulerian modeling framework for airborne mercury species: Development and testing of the tropospheric chemistry module (TCM)”. *Atmospheric Environment*, 29, 829-843.

Pio, C.A., Costa, M.J. and Borrego, C.A. (1986) – “Atmospheric Mercury in an Industrialized Region”. *Chemicals in the Environment* ed. by J. N. Lester R. Perry and R. M. Sterruff pp. 123-128

Pio, C.A. (1987) – “Inventário de Emissões Atmosféricas no Concelho de Estarreja; Comissão de Gestão do Ar de Estarreja.

Pirrone, N., Glinsorn, G. and Keeler, G.J. (1995) – “Ambient Levels and Dry Deposition Fluxes of Mercury to Lakes Huron, Erie and St. Clair”. *Water, Air and Soil Pollution*, 80, 179- 188.

Pirrone, N. and Keeler, G.J (1996) – “Modelling Atmospheric Deposition and Gas Exchange of Hazardous Air Pollutants to Lake Michigan. In: *Atmospheric Deposition of Contaminants to the Great Lakes and Coastal Waters*”. J. Baker (Editor), A Special Publication of the Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC), Pensacola, Chapter 7, pp.137-150.



Pirrone, N., Keeler, G.J. and Nriagu, J.O (1996) – “Regional Differences in Worldwide Emissions of Mercury to the Atmosphere”. *Atmospheric Environment*, 30, 2981-2987.

Pirrone, N., Allegrini, I., Keeler, G.J., Nriagu, J.O., Rossmann, R. and Robbins, J.A. (1998) – “Historical Atmospheric Mercury Emissions and Depositions in North America Compared to Mercury Accumulations in Sedimentary Records.” *Atmospheric Environment*, 32, 929-940.

Pirrone, N., Hedgecock, I., Forlano, L. (2000) – “The Role of the Ambient Aerosol in the Atmospheric Processing of Semi-Volatile Contaminants: A Parameterised Numerical Model (GASPAR)”. *Journal of Geophysical Research*, 105, D8, 9773-9790.

Poissant, L. and Casimir, A. (1998) – “Water-Air and Soil-Air exchange rate of total gaseous mercury measured at background sites”. *Atmospheric Environment Vol. 32 No. 5* pp. 883-893

Portaria nº 286/93 de 12 de Março

Pranda, P., Sangras, R., Chatel, F. (2005) – “Demonstration on ultra-low NOx and SOx retrofit technology in coal-fired boilers”. Illinois Clean Coal Institute (ICCI)

Ramalhosa, E. (2002) – “Mercúrio na Ria de Aveiro: associações, reactividade e especiação”; Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química Analítica, Universidade de Aveiro.

Ramalhosa, E., Pereira, E., Vale, C., Válega, M., Duarte, A.C. (2005) – “Distribution of mercury in the upper sediments from a polluted area (Ria de Aveiro, Portugal)”. *Marine Pollution Bulletin* 50 682–697

Ramalhosa, E., Pato, P., Monterroso, P., Pereira, E., Vale, C., Duarte, A.C. (2006) – “Accumulation versus remobilization of mercury in sediments of a contaminated lagoon”. *Marine Pollution Bulletin* 52 332-356



Ramalhosa, E., Segade, S.R., Pereira, E., Vale, C., Duarte, A. (2006) – “Mercury cycling between the water column and surface sediments in a contaminated area”. *Water Research* 40, 2893-2900

Rebelo, J.E. e Pombo, L. (2001) – “Os Peixes da Ria de Aveiro-Diversidade, Ecologia e Distribuição”. Câmara Municipal de Aveiro.

Rea, A.W., Lindberg, S.E., Keeler, G.J. (2001) – “Dry deposition and foliar leaching of mercury and selected trace elements in deciduous forest throughfall”. *Atmospheric Environment* 35, 3453-3462

Roels H., Abdeladim S., Ceulemans E., Lauwerys R. (1987) – “Relationship between the concentrations of mercury in the air and the blood or urine in workers exposed to mercury vapour”. *Annals of occupational Hygiene* 31: 135-145.

Roels H.A., Boeckx M., Ceulemans E., Lauwerys R.R. (1991) – “Urinary excretion of mercury after occupational exposure to mercury vapour and influence of the chelating agent meso-2.3-dimercaptosuccinic acid (DMSA)”. *Brit J Ind Med* 48:247-253.

Rozema, J., Otte, M.L., Broekman, R., Kamber, G. & Punte, H., (1990) – “The Response of *Spartina anglica* to Heavy Metal Pollution”. In: *Spartina anglica*, Gray, A.J. (ed.), HMSO, London, pp. 39-47.

Schroeder, W.H.; Munthe, J. (1998) – “Atmospheric Mercury – An Overview. “*Atmospheric Environment* 29, 809-822.

Silva, M.H.A. (2000) – “Aspectos Morfológicos e Ecofisiológicos de Algumas Halófitas do Sapal da Ria de Aveiro”. Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro.

Sommar, J., Feng, X., Gardfeldt, K. and Lindqvist, O. (1999) – “Measurements of fractionated gaseous mercury concentrations in Northwestern and Central Europe, 1995-1999”. *Environmental Monitoring* 1, 435-439



Sommar, J. (2001) – “The Atmospheric Chemistry of Mercury Kinetics, Mechanisms and Speciation”. Departement of Chemistry, Göteborg University. Ref Type: Thesis/Dissertation

Sommar, J., Gardfeldt, K., Strömberg, D., Feng, X. (2001) – “A kinetic study of the as-phase reaction between the hydroxyl radical and atomic mercury”. Atmospheric Environment 35, 3049-3054

Song, X., Heyst, B.V. (2005) – “Volatilization of mercury in response to simulated precipitation”. Atmospheric Environment 39, 7494-7505

Stratton, W.J., Lindberg, S.E. (1995) – “Use of A Refluxing Mist Chamber for Measurement of Gas-Phase Mercury (II) Species In The Atmosphere”. Water, Air and Soil Pollution 80 1269-1278.

Tavares, C. (1995) – “Contaminação por Hg do Solo e Plantas dos Campos Marginais do Esteiro de Estarreja”. Dissertação submetida para satisfação parcial dos requisitos do programa de Mestrado em Ciências das Zonas Costeiras, Universidade de Aveiro.

TEKRAN, 1998. Model 2357A-Principles of Operation. Tekran Inc., Ontario, Canada.

Urba, A., Kvietkus, K., Sakalys, J., Xiao, Z. and Lindqvist O. (1995) – “A new sensitive and portable mercury vapour analyzer GARDIS-1A”. Water, Air and Soil Pollution. 80 1305-1309

Urba, A., Kvietkus, K., Schmolke, S. and Munthe, J. (1999) – “International field intercomparison and other measurements of total gaseous mercury at Preila, Lithuania, during 1996-1997”. Proceedings of EUROTRAC Symposium '98. Editors: P.M. Borrel and P. Borrel. 1999, WIT press, Southampton, p. 364-368.

Valdal, A.K. (2002) – “Development of a method for sampling and quantifying Gaseous Divalent Mercury”. NILU

Válega, M. (2002) – “Efeito das plantas na acumulação de mercúrio em sedimentos de sapais”; Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos



requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Métodos Instrumentais e Controlo de Qualidade Analítica, Universidade de Aveiro.

Vimy, M.J., Takahashi Y., Lorscheider, F.L. (1990) – “Maternal-fetal distribution of mercury (203-Hg) released from dental fillings”. *Am J Physiology* 1990; 258:R939-945

Wang, S., Feng, X., Qiu, G., Wei, Z., Xiao, T. (2005) – “Mercury emission to the atmosphere from Lanmuchang Hg-Tl mining area, Southwestern Guizhou, China”. *Atmospheric Environment* 39, 7459 – 7473

Wang, D., He, L., Shi, X., Wei, S., Feng, X. (2006) – “Release flux of mercury from different environmental surfaces in Chongqing, China”. *Chemosphere* 64, 1845-1854

Weinheim (1991) – “Metals and Their Compounds in the Environment Occurrence, Analysis and Biological Relevance”. Verlagsgesellschaft mbH

Weis, J.S. and Weis, P. (2004) – “Metal uptake, transport and release by wetland plants: implications for phytoremediation and restoration”. *Environmental International* 30, 685 – 700

Windham, L., Weis, J. S., Weis, P. (2003) – “Uptake and distribution of metals in two dominant salt marsh macrophytes, *Spartina alterniflora* (cordgrass) and *Phragmites australis* (common reed)”. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 56, 63-72

World Health Organization (2000) – “Air Quality Guidelines – Second Edition”. WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark.

World Health Organization (1991) – “Environmental health criteria 118: Inorganic mercury”. Geneva, International Programme on Chemical Safety

World Health Organization (1976) – “Mercury”; Geneva (Environmental Health Criteria, No.1).

Working Group on mercury (2001) – “Ambient Air Pollution by mercury (Hg)”. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities



Zhang, H., Lindberg, S.E., Barnett, M.O., Vette, A.F., Gustin, M.S. (2001) – “Dynamic flux chamber measurement of gaseous mercury emission fluxes over soils. Part 1: Simulation of gaseous mercury emissions from soils using a two-resistance exchange interface model”. *Atmospheric Environment* 36, 835 – 846

Zhang, H.H., Poissanta, L., Xu, X., Pilote, M. (2005) – “Explorative and innovative dynamic flux bag method development and testing for mercury air – vegetation gas exchange fluxes”. *Atmospheric Environment* 39, 7481-7493



11. Outras Referências

- <http://www.leco.com> – Empresa fabricante do analisador de mercúrio LECO AMA 254
- <http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts46.html> - Agency for toxic substances and disease registry
- <http://www.who.int/en> - World Health Organization
- <http://www.sierraclub.org> – Organização não Governamental de protecção do Ambiente
- <http://www.epa.gov> – Agência de protecção do Ambiente dos Estados Unidos
- <http://www.sciencedirect.com> – Artigos científicos
- <http://www.mercurypolicy.org> – Site sobre o mercúrio
- <http://www.webelements.com> – Elementos químicos, a tabela periódica na Internet
- <http://www.osha.gov> – Occupational Safety & Health Administration
- <http://www.cdc.gov/niosh/homepage.html> - The National Institute for Occupational Safety and health
- <http://www.icn.pt> – Instituto de Conservação da Natureza
- <http://acc6.its.brooklyn.cuny.edu/~scintech/mercury/index.html> – Informações sobre Hg
- http://www.msceast.org/hemispheric/hm/description_hem.html - Meteorological Synthesizing Centre-East
- http://www.msceast.org/hms/results_map.html – Concentração de Hg no ar
- <http://www.diramb.gov.pt> – Legislação Ambiental
- <http://www.acnatsci.org/> - The Academy of Natural Sciences
- www.psanalytical.com – Empresa fabricante do analisador de Hg Sir Galahad
- www.tekran.com – Empresa fabricante do analisador de Hg Tekran 2537A
- www.lumex.ru – Empresa fabricante do analisador de Hg Lumex RA-915⁺
- www.mercury-instruments.de – Empresa fabricante do analisador de Hg UT-3000